Phasentheoretische Untersuchungen im System Ammoniak - Wasser - Kochsalz

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Fritz Rödiger

aus Stuttgart

Tag der mündlichen Püfung: 15. Dezember 1937

Tag der Promotion: 15. Juni 1938

Jena 1938

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

N 43

Referenten:

Professor Dr. Ubbelohde.
Professor Dr. Günther.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Vater!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0007

Inhaltsverzeichnis.

A. Einleitung 7
B. Das Dreistoffsystem $NaCl—NH_3—H_2O$ 13
1. Die binären Teilsysteme 13
a) $NaCl—H_2O$ 13
b) $NaCl—NH_3$ 13
c) $NH_3—H_2O$ 14
2. Löslichkeitsbestimmungen im Dreistoffsystem 16
I. Löslichkeitskurven für konstante Ammoniak-Wasser-Gemische . . 16
a) für 5- und 10,6%ige Ammoniak-Wasser-Gemische 17
b) für 15-, 20- und 25%ige Ammoniak-Wasser-Gemische 17
c) für 30- bis 45%ige Ammoniak-Wasser-Gemische 23
d) für 50- bis 80%ige Ammoniak - Wasser - Gemische unterhalb —60° C 26
II. Lösungsisothermen bei —20°, ± 0° und + 25° für 20- bis 45%ige Ammoniak-Wasser-Gemische 30
3. Bestimmung der Bodenkörper 31
I. durch direkte Analyse 31
II. nach indirekten Methoden 34
a) Die graphische Methode nach Schreinemakers 34
b) Zusatzmethode 38
c) Durch Druckmessung 42
4. Das Phasendiagramm des Dreistoffsystemes 46
I. Konstruktion des Diagrammes 46
II. Auswertung des Diagrammes 47
C. Zusammenfassung 51
Literaturverzeichnis 53
Danksagungen 54
Lebenslauf 55

A. Einleitung.

Seitdem Ammoniak durch die Synthese in großen Mengen leicht zugänglich gemacht worden ist, gewinnt die Frage an Bedeutung, ob flüssiges Ammoniak und Gemische von Ammoniak und Wasser als Lösungsmittel für die Ausführung technischer Prozesse in Betracht kommen.

Es liegen über Umsetzungen und Löslichkeiten in kondensiertem Ammoniak bereits eine größere Reihe von Arbeiten vor. Zusammenfassende Darstellungen für flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel sind zu finden bei Bronn (1), Audrieth (2), G. Patscheke (3) und G. W. Watt (4).

Es erweist sich, daß flüssiges Ammoniak in vieler Hinsicht dem Wasser als Lösungsmittel ähnlich ist. Gegenüber den organischen Substanzen besitzt das kondensierte Ammoniak ein bei weitem besseres Lösungsvermögen als Wasser. Doch auch sehr viele anorganische Salze lösen sich in Ammoniak, und Bestimmungen der Leitfähigkeit (Fredenhagen (5) u. a.) und Potentialmessungen beweisen den ionogenen Charakter derartiger Lösungen. Indessen sind die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Salze in flüssigem Ammoniak oft ganz andere als im Wasser und Umsetzungen in flüssigem Ammoniak verlaufen daher häufig anders als in wäßriger Lösung. So reagieren beispielsweise in Ammoniak lösliches Baryumnitrat und Silberchlorid unter Fällung von unlöslichem Baryumchlorid.

Unter den Untersuchungen über flüssiges Ammoniak sind manche, die auch technisches Interesse beanspruchen. Letztere Tatsache drückt sich in mehreren Patenten aus. Erwähnt sei die Reinigung des Steinsalzes von Calcium- und Magnesiumsalzen mit Hilfe flüssigen Ammoniaks, die darauf beruht, daß die Verunreinigungen im flüssigen Ammoniak viel schwerer löslich sind als Steinsalz (6).

Eine Mitteilung von Siro Uemura, Suekiti Abe und Ryusaburo Hara (7) bezieht sich auf die Bildung von Natriumcarbamat durch Carbonisieren einer Kochsalzlösung in flüssigem Ammoniak. Das französische Patent 751 700 (1933) der Mathieson-Alkali-Works beschreibt die Bildung von Natriumcarbamat nach einem ähnlichen Verfahren unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammonchlorid.

Für die Technik können ebensowohl Umsetzungen in Ammoniak-Wasser-Gemischen wie in reinem flüssigem NH_3 Bedeutung haben. A. Guyer, A. Bieler und E. Schmid (8) untersuchten, bei welcher Ammoniak-Wasser-Konzentration das Gleichgewicht $Ca(NO_3)_2+2NaCl \rightleftarrows 2NaNO_3+CaCl_2$ ganz auf der rechten Seite liegt, also eine Reaktion, bei der aus Kalksalpeter Natronsalpeter gebildet wird. Ein besonders wichtiger Prozeß in Ammoniakwasser-Lösung ist die Soda-Herstellung nach dem Solvay-Verfahren. Im Zusammenhang hiermit befaßt sich eine Reihe von Untersuchungen mit dem Verhalten der Kohlensäureverbindungen des Natriums in Ammoniak-Wasser-Gemischen. Nach dem amerikanischen Patent 1 980 691 (1934) der Mathieson-Alkali-Works entsteht beim Carbonisieren einer Natriumchlorid-Lösung in 50%igem Ammoniakwasser unterhalb 30° C ein Natrium-Ammonium-Carbonat. Dagegen bildet sich Natrium-Carbamat beim Carbonisieren einer wäßrigen ammoniakalischen NaCl-Lösung unterhalb 10° unter den Arbeitsbedingungen des französischen Patentes 751 346 (1933) derselben Gesellschaft. Auch die obenerwähnte Bildung von Natrium-Carbamat in flüssigem Ammoniak gehört in diesen Zusammenhang eines Sodaprozesses. Denn Natrium-Carbamat und etwaige Natrium-Ammonium-Carbonate können ähnlich wie das Bicarbonat des Solvay-Prozesses durch Erhitzen oder durch eine Behandlung im Dampfstrom in Natriumcarbonat umgewandelt werden. Es ist auch versucht worden, für die Gewinnung des Natriumcarbonates aus Bicarbonat die thermische Behandlung durch ein nasses Verfahren mit Hilfe von Ammoniak-Wasser-Gemischen zu ersetzen. Nach den Angaben des französischen Patentes 751 699 und des amerikanischen Patentes 1 969 516 der Mathiesen-Alkali-Works entsteht beim Behandeln von festem Natriumcarbonat mit flüssigem Ammoniak oder Ammoniak-Wasser-Gemischen mit mehr als 35% Ammoniak Natriumcarbamat, bei Ammoniakgehalten von 35% und darunter ammoniakhaltige Natriumcarbonate oder Trona. Nach einer Mitteilung von I. S. Teletow und W. H. Ssimonowa (9) gelingt es, Soda bzw. Natriumcarbonat-Monohydrat aus Natriumbicarbonat durch Einwirkung von 25%igen an Soda angereicherten oder gesättigten Ammoniaklösungen zu gewinnen.

Die heterogenen Gleichgewichtsbedingungen bei der Bildung von Natriumcarbamat und den Carbonat-Verbindungen des Natriums aus Natriumchlorid in flüssigem Ammoniak und Ammoniak-Wasser-Gemischen sind von Patscheke (10) (Habilitationsschrift Technische Hochschule Berlin 1937) und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden. Gemeinsam mit T. Op-

permann konnte er unter anderem zeigen, daß Natriumbicarbonat durch Behandeln mit etwa 8—20%igem Ammoniakwasser unterhalb 13,8° in Soda umgewandelt werden kann.

Eine Arbeit von Belopolski (11) unterrichtet über die Bedingungen eines Ammoniak-Soda-Prozesses auf der Basis von Mirabilit und gibt entsprechend die Löslichkeitsverhältnisse im System Na_2SO_4—NH_3—H_2O wieder.

Für die Herstellung von Natriumverbindungen ist Kochsalz der wichtigste Ausgangsstoff. Soweit Umsetzungen von Natriumchlorid in Ammoniak-Wasser-Gemischen für technische Prozesse in Erwägung gezogen werden, kommt der Kenntnis des Dreistoffsystems NaCl—NH_3—H_2O eine besondere Bedeutung zu. Eine phasentheoretische Untersuchung dieses Systems unterrichtet über die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumchlorids und gibt somit Auskunft über die Konzentrationen und zulässigen Temperaturen etwaiger Ausgangslösungen von Natriumchlorid in Ammoniak-Wasser-Gemischen für technische Prozesse. Überdies ist es auch von wissenschaftlichem Wert, den Übergang der Löslichkeitsverhältnisse des Kochsalzes in Wasser zu den von ihnen sehr verschiedenen in flüssigem Ammoniak in der Reihe zunehmenden Ammoniakgehaltes zu verfolgen und die im System auftretenden Hydrat- und Ammoniakverbindungen des Kochsalzes mit ihren Existenzgebieten zu bestimmen.

Ich habe daher im Vorliegenden das System NaCl—NH_3—H_2O vom Standpunkt der Phasenlehre untersucht und ein vollständiges Phasendiagramm aufgenommen. Über das System lagen bereits einige Teiluntersuchungen vor. Gut bekannt war bereits das System NaCl—H_2O (siehe Landolt-Börnstein-Roth Phys. chem. Tabellen). Ebenso war das Teilsystem NaCl—NH_3 mehrfach bestimmt worden (Patscheke (12), Uemura-Abe-Hara (13), Linhard und Stephan (14), Hunt (15), W. C. Johnson und O. P. Krumboltz (16)). Das tertiäre System NaCl—NH_3—H_2O selbst haben Patscheke und Ruth Werner (17) in einem Teilgebiet von 50—100% Ammoniak zwischen —83° bzw. —60° und +60° untersucht. Sie haben die Löslichkeitskurven des Natriumchlorids für konstante Ammoniak-Wasser-Gemische mit 95-, 90-, 80-, 75-, 68-, 60-, 55-, 50% Ammoniak bestimmt (Fig. 1). Die Kurven weisen im Bereich von —9,5° bis —25° einen Umwandlungspunkt auf, in dem die bei tieferen Temperaturen beständigen Bodenkörper Pentammoniakat und Ammoniakat-Hydrat von nicht näher untersuchter Zusammensetzung in das bei höheren Temperaturen beständige Natriumchlorid übergehen. Es ergab sich weiter, daß im untersuchten Mischungsgebiet vom Umwandlungs-

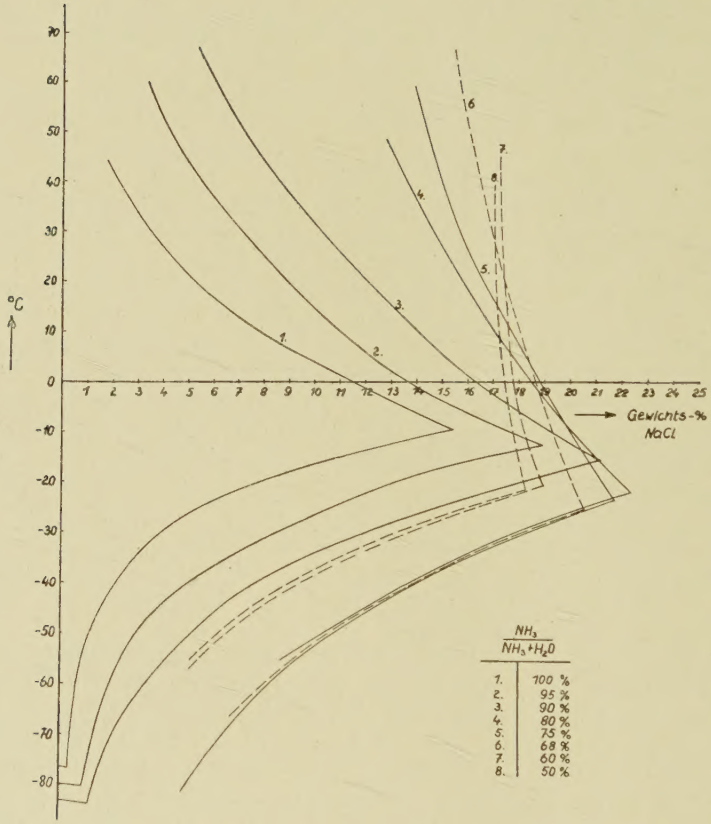


Fig. 1.

punkt aus die Löslichkeiten des Ammoniakats und der Ammoniakat-Hydrate mit Erniedrigung der Temperatur stark abnehmen. Die Löslichkeit des reinen Kochsalzes verringert sich mit Erhöhung der Temperatur, besonders stark bei hohem Ammoniakgehalt, weniger bei mittleren Ammoniakkonzentrationen. Im Umwandlungspunkt ist daher für jedes Ammoniak-Wasser-Gemisch zwischen 50% und 100% Ammoniakgehalt die Löslichkeit des Kochsalzes am größten. Ein absolutes Löslichkeitsmaximum ergab sich für das untersuchte Gebiet mit 22,4% NaCl bei 83% NH_3 und —20,5° C. Übersichtlich wurden die Ergebnisse in der Dreiecksdarstellung des tertiären Systems der Fig. 2 und 3 zusammen-

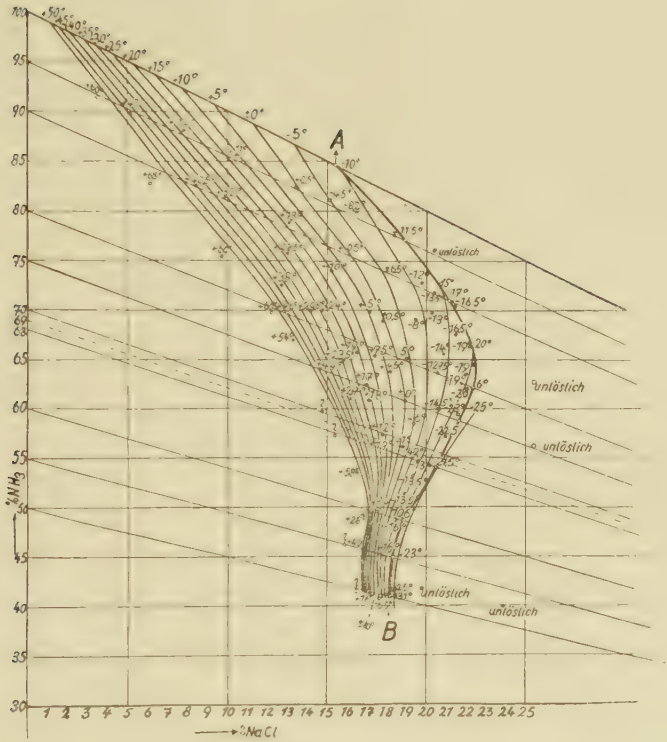


Fig. 2.

gefaßt, die die Löslichkeitsisothermen und Existenzgebiete der beobachteten Bodenkörper wiedergeben.

Nach Abschluß dieser Arbeiten erschien eine Veröffentlichung von Guyer, Bieler und Schmid (18) über die Löslichkeiten der Alkalichloride und Alkalinitrate in Ammoniak-Wasser-Gemischen. Soweit das Natriumchlorid in Betracht kommt, untersuchten diese Autoren die Löslichkeiten des wasserfreien und ammoniakfreien Natriumchlorides im Bereich von 0 bis 100% Ammoniak zwischen —30° und +25° C, desgleichen die Löslichkeit des Pentammoniakates bis herab zu —50° C im Bereich von 50 bis 100% Ammoniak. Soweit man ihren Darstellungen entnehmen kann, stimmen die Messungen von Guyer-Bieler-Schmid im allgemeinen gut mit denen von Patscheke und Ruth Werner überein.

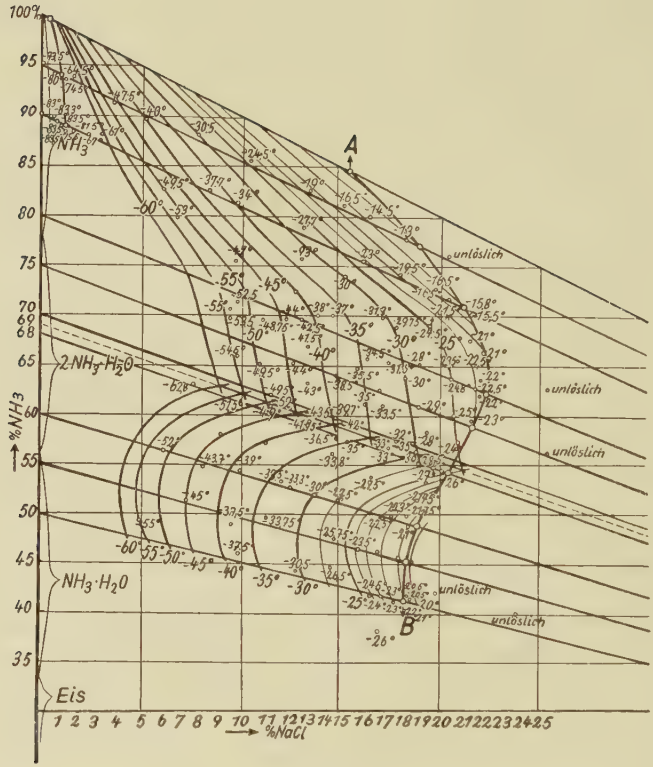


Fig. 3.

Im einzelnen scheint den Schweizer Autoren entgangen zu sein, daß bei 69% Ammoniak ein Bodenkörperwechsel stattfindet. Weiterhin ist aus ihrem Diagramm nicht zu entnehmen, in welcher Weise auf der Seite der wasserreichen Gemische der Übergang von NaCl zu Dihydrat $NaCl \cdot 2H_2O$ unterhalb 0^0 stattfindet.

Für die Festlegung des gesamten Dreistoffsystems ergaben sich daher als besondere Aufgaben, das bisher noch nicht behandelte Konzentrations- und Temperaturgebiet zu untersuchen, insbesondere die Löslichkeitsverhältnisse unterhalb —60^0 in den stärker als 50%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen und vor allem im Mischungsgebiet von 0 bis 50% Ammoniak für den gesamten Temperaturbereich, vornehmlich unterhalb 0^0. Ich habe weiterhin das vollständige Phasendiagramm des Dreistoffsystems aufgestellt. Dies

erforderte auch eine Bestimmung der Zusammensetzung der auftretenden Bodenkörper der Ammoniakate und Hydrate und eine Abgrenzung ihrer Existenzgebiete. Auch das von Patscheke und Ruth Werner beobachtete, aber nicht näher analysierte Ammoniakat-Hydrat des Kochsalzes war zu analysieren. Auch weisen die von ihnen bestimmten Lösungsisothermen (Fig. 3) bei etwa 80% Ammoniak einen auffallenden Knick auf, so daß die Frage nahe lag, ob nicht hier schon ein neuer Bodenkörper, ein Ammoniakat-Hydrat, an Stelle des Pentammoniakates auftritt.

B. Das Dreistoffsystem $NaCl — NH_3 — H_2O$.

1.) Die binären Teilsysteme.

Vor Untersuchung des Dreistoffsystems Ammoniak—Wasser—Kochsalz sollen zuerst die binären Systeme Natriumchlorid—Wasser, Natriumchlorid—Ammoniak und Ammoniak—Wasser besprochen werden. Diese stellen Grenzfälle und Teile des Dreistoffsystems dar und haben insofern Bedeutung, als die hier auftretenden Bodenkörper auch im Dreistoffsystem anzutreffen sein werden.

a) Das System $NaCl—H_2O$.

Das System Natriumchlorid—Wasser ist ausreichend bekannt. Es ist mit in Fig. 5 dargestellt. Als Bodenkörper treten auf: NaCl, $NaCl \cdot 2H_2O$ und Eis. Eis ist beständig zwischen 0 und 22,42% Natriumchlorid, $NaCl \cdot 2H_2O$ zwischen 22,42 und 26,34% Natriumchlorid, bei mehr als 26,34% Natriumchlorid ist reines NaCl stabil. Die Doppelbodenkörperpunkte sind: $Eis + NaCl \cdot 2H_2O$ bei —21,2° C und 22,42% NaCl und $NaCl \cdot 2H_2O + NaCl$ bei +0,15° C und 26,34% NaCl. Die Werte sind den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth entnommen. Die positive Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des reinen Natriumchlorids ist nur sehr gering, die des $NaCl \cdot 2H_2O$ nur wenig stärker.

b) Das System $NaCl—NH_3$.

Das System Natriumchlorid—Ammoniak ist von Patscheke (12) vollständig bestimmt worden. Als Bodenkörper treten auf: Festes Ammoniak, $NaCl \cdot 5NH_3$ und reines NaCl. Der Doppelbodenkörper für $NH_3 + NaCl \cdot 5NH_3$ liegt bei —76,6° C und 0,28% Natriumchlorid, derjenige für $NaCl \cdot 5NH_3 + NaCl$ bei —9,5° C und 15,37% Natriumchlorid. Der letztere stellt zugleich das Maximum der Löslichkeit für Kochsalz dar. Bei Temperatur-

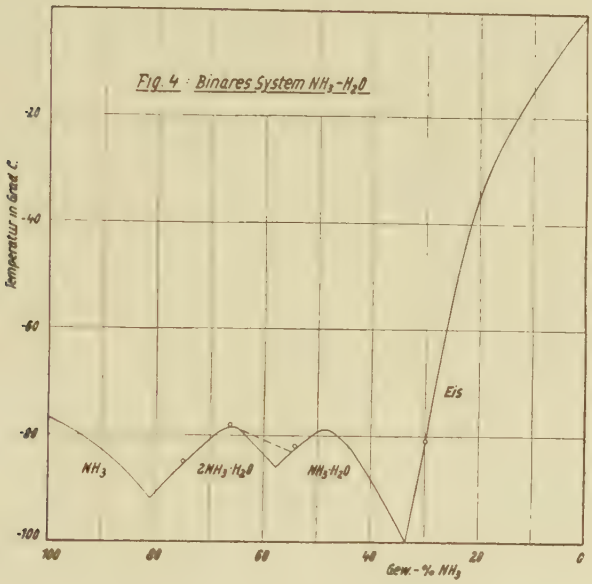
erhöhung nimmt die Löslichkeit des Ammoniakates stark zu, die des ammoniakfreien Salzes ab. Die Kurve ist in Fig. 1 ebenfalls wiedergegeben. Andere Untersuchungen über dies System (von Linhard und Stephan, Johnson und Krumboltz, Hunt, die die Löslichkeiten von NaCl in Ammoniak bei bestimmten Temperaturen untersucht haben, wie die von Guyer, Bieler und Schmid) stimmen mit diesen Ergebnissen überein.

Vergleicht man die Löslichkeitskurven des Kochsalzes in Wasser und in flüssigem Ammoniak, so ergeben sich charakteristische Unterschiede. Die Löslichkeit in Wasser ist zunächst jeweils größer als in Ammoniak. Während ferner die Löslichkeit des Kochsalzes bei steigender Temperatur in Wasser langsam zunimmt, fällt sie in Ammoniak stark ab. Unterhalb —9,5° bildet sich im flüssigen Ammoniak ein Pentammoniakat, während im Wasser unterhalb 0,15° ein Dihydrat auftritt. Von besonderem wissenschaftlichen Interesse wird es sein, die Änderungen der Löslichkeitskurven, insbesondere das Verschwinden des im flüssigen Ammoniak auftretenden Löslichkeitsmaximums bei steigendem Wasserzusatz und den Übergang des Pentammoniakates über verschiedene Zwischenstufen in das Dihydrat zu verfolgen.

c) Das System NH_3—H_2O.

Über das System Ammoniak—Wasser liegen Arbeiten von Smits und Postma (19), Rupert (20) und L. D. Elliot (21) vor. Es ist dargestellt in Fig. 4, die Werte sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth entnommen. Eine gewisse Unstimmigkeit ergibt sich aus dem Schrifttum hinsichtlich der Lösungskurve des Ammoniumoxydes. Ich habe daher die Lösungskurve NH_3—H_2O ebenfalls in einigen Punkten bestimmt und mit Ausnahme der Konzentrationen von 55 bis 65% Ammoniak Übereinstimmung mit den bekannten Werten gefunden. Nach meinen Feststellungen liegen die Sättigungspunkte für $2NH_3 \cdot H_2O$ in dem fraglichen Gebiet bei etwas höherer Temperatur, und der Doppelbodenkörperpunkt: $2NH_3 \cdot H_2O + NH_3 \cdot H_2O$ liegt bei —84° und 54,6% Ammoniak, während Rupert (20) für diesen Punkt —87° und 54,9% Ammoniak und Elliot (21) —88,39° und 56,1% Ammoniak fanden. In Fig. 4 ist die neue Kurve gestrichelt gezeichnet. Im System Ammoniak—Wasser treten folgende Bodenkörper auf: Festes Ammoniak, Ammoniumoxyd $2NH_3 \cdot H_2O$, Ammoniumhydroxyd $NH_3 \cdot H_2O$ und Eis. Es seien noch die ausgezeichneten Punkte nach Elliot (21) angegeben:

Eis+$NH_3 \cdot H_2O$ bei	—00,3°	und	34,7% NH_3
Schmelzpunkt $NH_3 \cdot H_2O$	—79,62°	und	48,6% NH_3
$NH_3 \cdot H_2O$+ $2NH_3 \cdot H_2O$ bei	—88,39°	und	56,1% NH_3
Schmelzpunkt $2NH_3 \cdot H_2O$	—78,8°	und	65,4% NH_3
NH_3+$2NH_3 \cdot H_2O$ bei	—92,59°	und	79,7% NH_3.



Es ist hervorzuheben, daß Ammoniak und Wasser in jedem beliebigen Verhältnis mischbar sind. Bei 25 bis 30% Ammoniak scheint eine besonders gegenseitige Einwirkung von Ammoniak und Wasser zu bestehen, die sich in einer außerordentlich starken Zähigkeit der Lösungen zu erkennen gibt. Für das tertiäre System NaCl—NH_3—H_2O erheben sich hier insbesondere die Fragen, ob die völlige Mischbarkeit der beiden Lösungsmittel auch in Anwesenheit von NaCl erhalten bleibt *), und wie sich die hohe Viscosität bei Ammoniakgehalten von etwa 30% auf die Lösungen von NaCl auswirkt.

*) Im System CO_2—NH_3—H_2O tritt z. B. nach den Untersuchungen von Jänecke(22) ab einem gewissen Konzentrationsbereich Entmischung und Bildung von zwei flüssigen Phasen ein.

2. Löslichkeitsbestimmungen im Dreistoffsystem.

I. Löslichkeitskurven für konstante Ammoniak-Wasser-Gemische.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Hauptsache in Versuchsreihen mit Ammoniak-Wasser-Gemischen konstanter Zusammensetzung ausgeführt. Ist das Verhältnis Ammoniak zu Wasser festgelegt, so ändert sich allein die Sättigungskonzentration an Kochsalz mit der Temperatur, und es lassen sich Löslichkeitskurven in gleicher Weise wie für binäre Systeme zeichnen und die Änderungen, die sich bei steigender Ammoniakzugabe ergeben, von Reihe zu Reihe verfolgen. Ich habe daher die Löslichkeitskurven aufgenommen in Versuchsreihen mit 5-, 10,6-, 20-, 25-, 30-, 35-, 40- und 45%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen und die von G. Patscheke und Ruth Werner (17) aufgenommenen Reihen bei mehr als 50% Ammoniak nach tiefen Temperaturen hin ergänzt. Die Messungen wurden nach der Methode der Lösungstemperaturen ausgeführt. In widerstandsfähige Glaskölbchen von 8—10 ccm Inhalt wurden die entsprechenden Gemische von Kochsalz, Ammoniak und Wasser eingefüllt und die Lösungstemperaturen des jeweils vorhandenen Bodenkörpers bestimmt.

Zuerst wurde Kochsalz eingewogen, dann Wasser. Hierauf wurde das Kölbchen in einer Kältemischung abgekühlt und aus einer Bombe Ammoniak, das durch NaOH getrocknet wurde, einkondensiert; dann wurde abgeschmolzen und wieder gewogen. Die jeweils gewollte Ammoniakmenge wurde mit Hilfe eines Strömungsmessers abgemessen.

Der Inhalt des Kölbchens wurde zunächst bei geeigneten Temperaturen zur Lösung gebracht, durch Abkühlen wurden die zu untersuchenden Bodenkörper möglichst feinkristallin ausgeschieden und durch Schütteln mit der Hand unter langsamer Temperatursteigerung zur Lösung gebracht und die Lösungstemperaturen bestimmt. Die Versuche wurden ein- bis zweimal wiederholt.

Die Messungen erfolgten in der Hauptsache bei tiefen Temperaturen. Als Kältebad wurde Alkohol und feste Kohlensäure benutzt, wobei die Temperatur nach Belieben durch Zugabe kleiner Mengen von fester Kohlensäure variiert werden konnte. Für Temperaturen unterhalb —79° wurde Petroläther als Kälteflüssigkeit genommen. Dieser wurde zuerst durch feste Kohlensäure auf deren Temperatur gebracht, dann konnte das Bad durch wechselnde Zugabe von flüssiger Luft aus einer Thermosflasche, die als Spritzflasche ausgebildet war, in ein in das Bad hineingehängtes Messingröhrchen bis ca. —100° beliebig eingestellt werden; dabei mußte heftig gerührt werden, um die Temperaturunterschiede auszugleichen.

a) Reihen für 5- und 10%ige Ammoniak-Wasser-Gemische.

Zuerst wurden Gemische mit einem Ammoniakgehalt von 5 und 10,6% untersucht. Hierbei konnte das Ammoniak-Wasser-Gemisch direkt eingewogen werden (s. Tabelle 1 und Fig. 5). Der Kurvenverlauf ist jenen mit 100% Wasser völlig ähnlich. Als Bodenkörper treten wieder auf: NaCl, $NaCl \cdot 2H_2O$ und Eis. Das Eisfeld ist nach tieferen Temperaturen hin verschoben, die Löslichkeit von reinem NaCl und $NaCl \cdot 2H_2O$ nimmt mit steigendem Ammoniakgehalt ab, die Doppelbodenkörperpunkte liegen bei tieferen Temperaturen und geringeren Kochsalzprozenten. Man findet folgende Doppelbodenkörperpunkte:

		$NaCl + NaCl \cdot 2H_2O$			$NaCl \cdot 2H_2O$ + Eis		
0%	NH_3;	+0,15°	26,3%	NaCl	—21,5°	23,0%	NaCl
5%	NH_3;	—4,2°	24,45%	NaCl	—26,5°	21,4%	NaCl
10,6%	NH_3;	—12,3°	22,6%	NaCl	—33,0°	19,5%	NaCl.

Das Eis kristallisiert schnell aus, die Einstellung des Lösungsgleichgewichts erfolgt auch schnell, so daß nach Ermittlung der ungefähren Lösungstemperatur diese innerhalb einer Viertelstunde auf ungefähr 0,2° genau angegeben werden konnte. Die Lösungsgeschwindigkeit der beiden andern Bodenkörper ist erheblich geringer, hier konnte die Temperatur in einer halben Stunde nur um 1° geändert werden. Bei 5% Ammoniak konnte das Dihydrat, bei 10,6% Ammoniak Eis ein kurzes Stück in das für sie instabile Gebiet hinein verfolgt werden. Bemerkenswert ist, daß sich bei höheren Ammoniakgehalten Eis und Dihydrat immer leichter in das für sie instabile Gebiet hinein verfolgen lassen. Das liegt an der zunehmenden Viscosität der Lösungen, die eine Ausscheidung der stabilen Bodenkörper verzögert und die genauen Messungen immer schwerer, und bei 30% Ammoniak schließlich unmöglich werden läßt.

b) Reihen für 15-, 20- und 25%ige Ammoniak-Wasser-Gemische.

Die Ergebnisse der Untersuchungen für 15-, 20- und 25%ige Ammoniak-Wasser-Gemische sind in der Tabelle 2 und Fig. 6 wiedergegeben. Bei mehr als 10%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen wurde das Ammoniak einkondensiert, so daß die Einwaagen etwas streuen. Für die Konstruktion der Kurven in Fig. 6 und den folgenden Figuren wurden daher interpolierte Werte angewendet, die sich aus der später folgenden Gesamtdarstellung des ternären Systems ergaben.

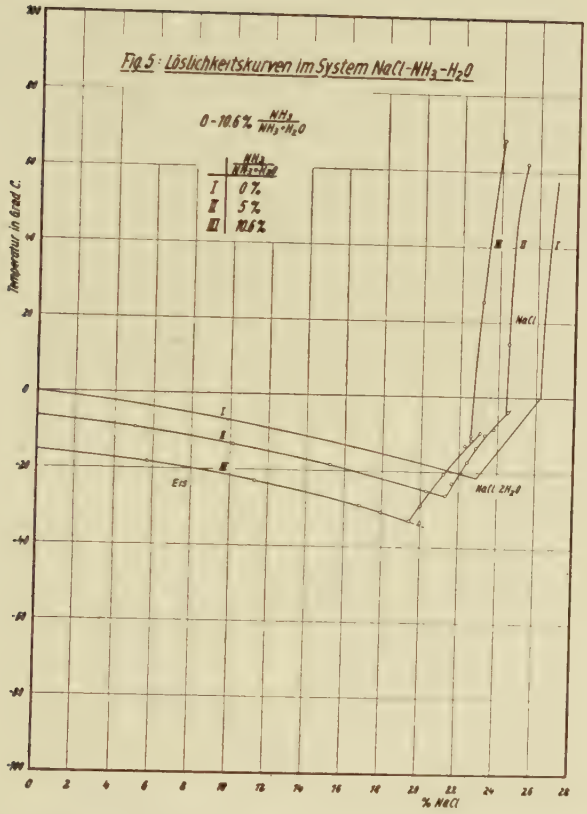
Tabelle 1.

Löslichkeit von Natriumchlorid in 5- und 10%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen.

Rohr Nr.	$\frac{\%\ NH_3}{\%\ NH_3 + H_2O}$	Gesättigte Lösungen			Bei der Lösungstemp. T° C	Bodenkörper
		% NH_3	% H_2O	% NaCl		
1a	5	4,67	90,23	5,10	— 9,2	Eis
2a	5	4,49	85,32	10,19	—13,3	„
3a	5	4,23	80,48	15,29	—18,3	„
4a	5	3,98	75,65	20,37	—25,1	„
7a	5	3,93	74,70	21,37	—26,3	„
26	5	3,91	74,41	21,68	—23,0	$NaCl \cdot 2H_2O$
10a	5	3,88	73,66	22,46	—17,4	„
11a	5	3,86	73,25	22,89	—13,5	„
8a	5	3,83	72,77	23,40	—10,0	„
27	5	3,81	72,33	23,86	— 8,5	„
28	5	3,77	71,66	24,57	— 3,9	„
					+14,5	NaCl
9a	5	3,73	70,87	25,40	+62,0	„
35	10,6	9,99	84,30	5,71	—18,1	Eis
34	10,6	9,39	79,26	11,35	—23,0	„
36	10,6	8,81	74,32	16,87	—29,0	„
41	10,6	8,70	73,34	17,96	—30,8	„
44	10,6	8,53	71,98	19,49	—33,0	Eis + $NaCl \cdot 2H_2O$
43	10,6	8,47	71,48	20,05	—33,5	Eis
					—29,0	$NaCl \cdot 2H_2O$
42	10,6	8,34	70,37	21,29	—20,5	„
38	10,6	8,23	69,42	22,35	—12,7	„
30	10,6	8,19	69,15	22,66	—11,5	„
					—10,5	NaCl
39	10,6	8,14	68,71	23,15	— 9,5	$NaCl \cdot 2H_2O$
					+25,4	NaCl
40	10,6	8,04	67,83	24,13	+68,0	„
21	12,95	11,64	78,30	10,06	—26,9	Eis
24	13,07	11,09	73,75	15,16	—32,2	„

Die Löslichkeitskurve des Eises wandert immer mehr in das Gebiet tiefer Temperaturen, die Löslichkeit des reinen Natriumchlorids wird langsam geringer, gleichzeitig wird sie immer weniger temperaturabhängig, wenigstens bei tieferen Temperaturen. Die Löslichkeit des Dihydrates sinkt bis zu einem Gehalt von 15% Ammoniak, allerdings zwischen 10 und 15% Ammoniak nur noch verschwindend wenig, um dann wieder etwas anzusteigen.

Bei ungefähr 25% Ammoniak schiebt sich zwischen Eis- und Dihydratfeld ein neuer Bodenkörper ein, dessen Zusammensetzung nach den unten beschriebenen Druckmessungen möglicherweise

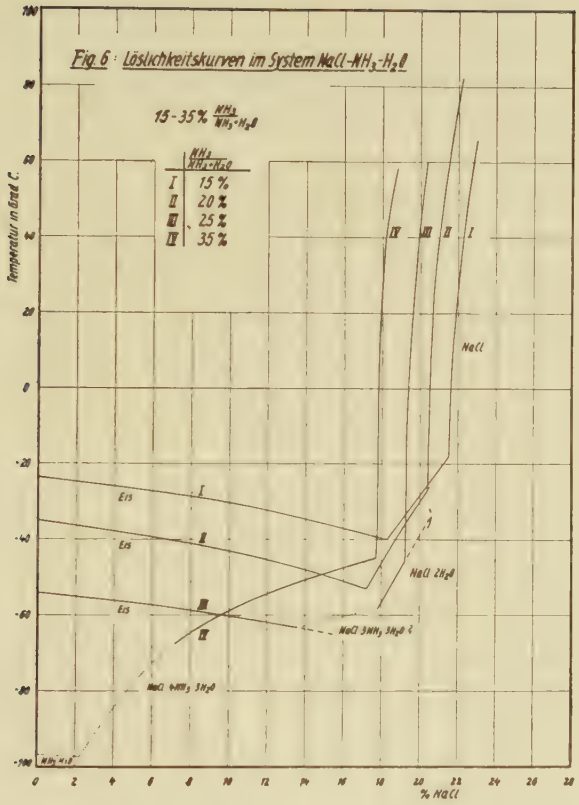


$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ ist. Dieser Bodenkörper konnte teilweise bis in das Dihydrat- und Natriumchloridfeld verfolgt werden, wobei allerdings kurz vor seiner Lösung der stabile Bodenkörper öfters auftrat.

Bei der 20%-Kurve ist die Flüssigkeit, wenn sie unterkühlt ist, sehr viscos. Kristallisiert Eis aus, so wird sie wieder beweglicher. Aber von einem Gehalt von 18% Kochsalz an bleibt sie viscos, auch wenn sich Eis ausscheidet. Nach langem Warten, manchmal tagelangem Stehen auf fester Kohlensäure, erscheint dann das Dihydrat. Diese Beobachtung, daß die Flüssigkeit beim Erscheinen des instabilen Bodenkörpers viscos bleibt, konnte des öfteren gemacht werden. In der viscosen Flüssigkeit, die nicht geschüttelt werden konnte, wächst der Bodenkörper sehr langsam und

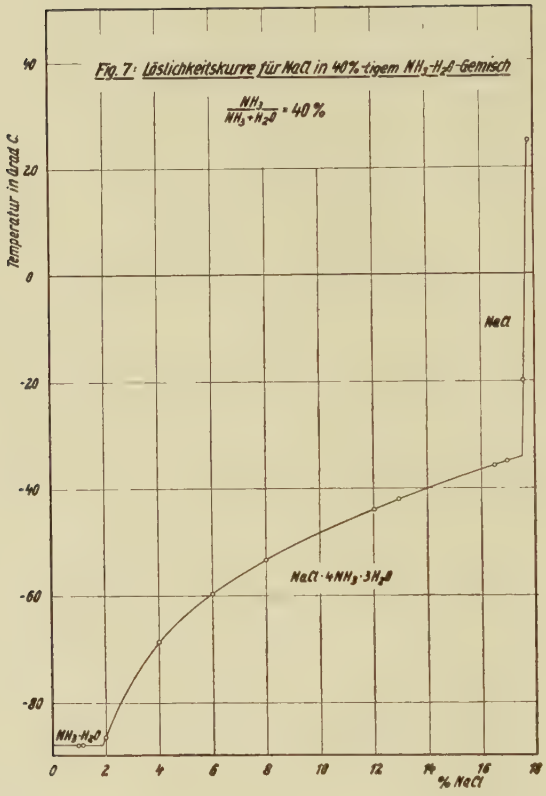
Tabelle 2.
Löslichkeit von Natriumchlorid in 15-, 20- und 25%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen.

Rohr Nr.	% NH_3 / % $NH_3 + H_2O$	Gesättigte Lösungen % NH_3	% H_2O	% NaCl	Bei der Lösungstemp. T° C	Bodenkörper
45	14,76	14,02	80,98	5,00	—26,0	Eis
46	14,74	13,20	76,38	10,42	—30,5	„
47	14,82	12.60	72,43	14,97	—35,5	„
48	15,04	12,49	70,67	16,89	—38,3	„
49	15,05	12,33	69,59	18,08	—40,0	„
50	15,11	12,24	68,78	18,98	—35,5	$NaCl \cdot 2H_2O$
					—42,0	Eis
53	15,14	11,88	66,58	21,54	—18,0	$NaCl \cdot 2H_2O$
					—15,5	NaCl
52	14,95	11,68	66,39	21,93	+25,0	„
51	15,06	12,61	65,46	22,93	+66,0	„
54	19,72	18,71	76,21	5,08	—38,8	Eis
22	20,92	18,51	69,98	11,51	—48,0	„
56	19,72	16,55	68,23	15,22	—48,4	„
55	19,83	16,63	67,26	16,11	—50,0	„
9	21,07	17,49	65,42	17,09	—53,7	„
57	19,95	16,33	65,53	18,14	—52,6	„
					—43,5	$NaCl \cdot 2H_2O$
58	19,76	15,98	64,87	19,15	—36,5	„
70	19,90	15,91	64,06	20,03	—29,8	„
59	19,60	15,64	64,16	20,20	—29,5	„
73	20,11	16,04	63,72	20,24	—29,0	„
62	20,08	16,00	63,71	20,29	—27,5	„
65	19,78	15,72	63,74	20,54	—26,0	„
					+11,5	NaCl
63	19,76	15,69	63,69	20,68	+20,0	„
					—25,0	$NaCl \cdot 2H_2O$
60	20,34	16,11	63,08	20,81	—24,3	„
					+32,5	NaCl
20	19,83	15,60	63,07	21,33	+50,0	„
					—56,2	Eis
3	20,00	15,57	62,27	22,16	ca. —58	„
					+81	NaCl
74	24,62	23,36	71,55	5,08	—55,0	Eis
75	24,58	22,10	67,81	10,09	—59,0	„
77	24,37	20,67	64,15	15,17	—62,5	„
85	25,37	21,33	62,78	15,89	—66,5	„
61	25,16	20,93	62,25	16,82	—70,0	„
					—58,6	$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$
68	26,09	21,46	60,79	17,75	—57,0	„
64	25,88	21,06	60,31	18,63	—56,3	„
17	25,69	20,84	60,28	18,88	—55,7	„
84	25,21	20,41	60,53	19,06	—56,0	„
					—48,5	$NaCl \cdot 2H_2O$
69	24,31	19,67	61,22	19,11	—56	$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$
76	25,31	20,32	59 96	19,72	—41,0	$NaCl \cdot 2H_2O$
					+28,1	NaCl
66	24,48	19,57	60,38	20,05	+36,3	„
					—36	$NaCl \cdot 2H_2O$
					—56	$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$
10	26,49	21,11	58,57	20,32	+60	NaCl
					—53,5	$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$
					?	$NaCl \cdot 2H_2O$



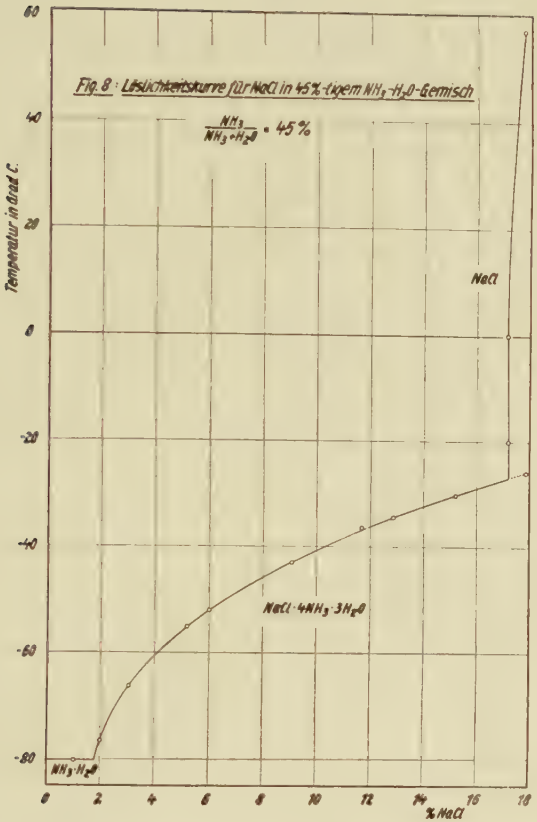
wird sehr groß, so daß die Löslichkeitsbestimmung außerordentlich lange dauert. Auch der neue Bodenkörper kommt nur sehr schwer heraus, man muß meistens mit flüssiger Luft unterkühlen und dann langsam erwärmen. Sind aber einmal Kristallkeime da, so wächst er leicht, und die Löslichkeitsbestimmung macht keine Schwierigkeiten mehr. Es ist anzunehmen, daß in Rohr Nr. 77 und 85 in der 25%-Reihe (Tabelle 2), wo nur Eis beobachtet wurde, der stabile Bodenkörper aus dem Ammoniakat-Hydrat besteht, da die Flüssigkeit trotz der Eisausscheidung außerordentlich viscos war.

Folgende Bodenkörper wurden also bis 25% Ammoniak gefunden: Eis, NaCl, $NaCl \cdot 2H_2O$ und ein Ammoniakat-Hydrat von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$. Die



Sättigungskurve des letzteren Bodenkörpers konnte nicht genau festgestellt werden, sie scheint aber wesentlich flacher als diejenige des Dihydrats zu verlaufen. Es folgt eine Tabelle der Doppelbodenkörperpunkte:

15% NH_3	—18,5°	21,4% NaCl	NaCl+NaCl · $2H_2O$
15% NH_3	—40°	18,3% NaCl	NaCl · $2H_2O$+Eis
20% NH_3	—27°	20,4% NaCl	NaCl+NaCl · $2H_2O$
20% NH_3	—53°	17,2% NaCl	NaCl · $2H_2O$+Eis
25% NH_3	—45,5°	19,2% NaCl	NaCl+NaCl · $2H_2O$
25% NH_3	ca. —58°	ca. 18% NaCl	NaCl · $2H_2O$+Ammonikat
25% NH_3	ca. —63°	ca. 14% NaCl	Ammoniakat+Eis.



Die Kristallform von Natriumchlorid ist würfelförmig; das Dihydrat tritt in 6eckigen Blättchen, manchmal in Form von Rhomben auf. Das Amoniakat-Hydrat erscheint immer in spitzen langen Nadeln.

c) Reihen für 30- bis 45%ige Ammoniak-Wasser-Gemische.

Steigert man den Ammoniakgehalt, so wird die Lösung bei tiefen Temperaturen derartig viscos, daß es bei ca. 30% Ammoniak unmöglich ist, Kristallisation zu erzielen. Bei dieser Konzentration konnten nur Messungen bei hohem Kochsalzgehalt und weniger tiefen Temperaturen ausgeführt werden. Auch bei 35% Ammoniak konnte zwischen 4 und 10% Kochsalz kein Bodenkörper erhalten

Tabelle 3.

Löslichkeit von Natriumchlorid in 30-, 35-, 40- und 45%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen.

Rohr Nr.	% NH_3 / NH_3+H_2O	Gesättigte Lösungen % NH_3	% H_2O	% NaCl	Bei der Lösungstemp. T° C	Bodenkörper
145	29,71	29,71	70,29	0,00	—81,0	Eis
80	29,77	28,28	66,71	5,01	—	—
23	30,39	27,96	64,03	8,01	—	—
82	29,83	25,70	60,40	13,90	—62,0	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
					—70,0	$NaCl \cdot 2H_2O$
81	29,47	24,41	58,43	17,15	—61,0	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
18	30,03	24,32	56,66	19,03	—57,0	„
					+35,6	NaCl
16	32,06	27,11	57,45	15,44	—57,0	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
143	34,79	34,44	64,55	1,01	—	—
142	35,53	34,39	62,40	3,21	ca.—82	$NaCl \cdot 4CH_3 \cdot 3H_2O$
146	35,57	34,81	63,06	2,12	ca.—92	„
144	34,64	32,90	62,05	5,04	—	—
94	34,80	31,32	58,66	10,02	—59,0	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
15	35,12	30,23	55,79	13,98	—50,3	„
95	34,84	29,27	54,73	16,00	—48,3	„
14	35,11	28,95	53,49	17,56	—44,9	„
					ca.—25	NaCl
90	34,79	28,54	53,49	17,97	—45,8	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
8	35,70	28,98	52,22	18,80	—41,0	„
					+58	NaCl
139	39,86	39,46	59,54	1,00	—89	$NH_3 \cdot H_2O$
135	38,04	37,58	61,30	1,12	—90	„
148	40,12	39,33	58,69	1,99	—86,5	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
138	38,75	37,96	59,99	2,05	—92	„
137	39,83	38,24	57,77	3,99	—68,5	„
136	39,79	37,40	56,59	6,01	—60,0	„
78	40,03	36,84	55,18	7,98	—53,5	„
19	40,48	36,46	53,61	9,93	—47,2	„
92	40,05	34,87	52,20	12,93	—42,0	„
91	39,81	35,03	52,96	12,01	—44,8	„
5	41,29	35,24	50,09	14,67	—36,1	„
7	39,70	33,15	50,33	16,52	—36,0	„
79	39,98	33,19	49,84	16,97	—35,3	„
141	44,01	43,55	55,42	1,03	—82	$NH_3 \cdot H_2O$
147	45,14	44,25	53,77	1,98	—76,5	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$
134	44,79	43,42	53,56	3,02	—66,5	„
133	44,84	42,54	52,33	5,13	—55,0	„
83	44,16	41,49	52,47	6,04	—52,8	„
93	44,97	40,89	50,04	9,07	—43,0	„
2	45,04	39,78	48,56	11,66	—36,7	„
11	45,33	39,53	47,66	12,81	—34,4	„
88	43,43	36,79	47,93	15,26	—32,3	„
12	44,26	36,59	46,16	17,25	—28,0	„
89	43,11	35,57	46,95	17,48	—29,5	„
90	43,90	36,07	46,06	17,87	—27,5	„
					+58	NaCl

werden. Doch schon von 40% Ammoniak an erfolgte die Kristallbildung wieder leicht und wurde bei höheren Ammoniakgehalten noch günstiger. Dies hängt damit zusammen, daß die Viscosität der Lösungen mit steigendem Ammoniakgehalt wieder wesentlich geringer wird, zumal die Bildung der Ammoniakat-Hydrate bei immer höheren Temperaturen erfolgt, bei denen die Viscosität an sich schon geringer ist. Die Löslichkeitswerte sind in der Tabelle 3 und den Figuren 6, 7 und 8 wiedergegeben.

Bei 30% Ammoniak treten das Dihydrat und das bisherige Ammoniakat-Hydrat nicht mehr als stabile Bodenkörper auf, dagegen erscheint ein neuer Bodenkörper, der bis zu einem Gehalt von 69% Ammoniak existenzfähig bleibt; aus der Analyse ergibt sich seine Zusammensetzung zu $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$. Das Eisgebiet, das für die tiefen Temperaturen in Betracht kommt, konnte nicht mehr gemessen werden. Mit flüssiger Luft gekühlt, erstarrte alles zu Glas mit vielen Rissen und Sprüngen. In der Spitze des Kölbchens zeigte sich manchmal eine weiße Masse, die, in die zähe Flüssigkeit gebracht, nicht mehr weiter wuchs; möglicherweise bestand sie aus Eis. Bei einer Einwaage von 13,9% Kochsalz konnte außer $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ bei sehr tiefen Temperaturen noch ein instabiler Bodenkörper beobachtet werden, der sich bei —70° löste; er bestand aus kleinen 6eckigen Blättchen, wahrscheinlich war er noch das Dihydrat. Die Löslichkeit des Natriumchlorids ist jetzt schon nahezu temperaturunabhängig und wieder etwas geringer als in den vorhergehenden Reihen.

Auch bei 35% Ammoniak konnte, wie schon erwähnt, nicht immer Kristallisation erhalten werden; wenn Kristalle bei tiefen Temperaturen erschienen, waren sie in einer zähen Flüssigkeit eingebettet, so daß der Lösungspunkt nur roh bestimmt werden konnte. Als Bodenkörper treten auf: NaCl, $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ und wahrscheinlich $NH_3 \cdot H_2O$, das aber wegen der hohen Viscosität der Lösungen durch Kristallisation nicht erhalten werden konnte. Die Sättigungskurve des Ammoniakat-Hydrates verläuft bei wesentlich höheren Temperaturen als in der 30%-Reihe. Die Löslichkeit des reinen Natriumchlorids wird mit zunehmendem Ammoniakgehalt geringer und ist, wie auch in der 40- und 45%-Reihe, nahezu temperaturunabhängig, nur bei höheren Temperaturen zeigt sie eine geringe Löslichkeitszunahme. Die Lösungstemperaturen konnten daher für NaCl in diesem Bereich nicht mehr genau bestimmt werden. Die genaue Lage der Sättigungskurven für das NaCl wurde daher durch die später zu besprechende Methode der isothermen Analyse bestimmt.

In den 40- und 45%-Reihen treten ebenfalls als Bodenkörper auf: NaCl, $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ und $NH_3 \cdot H_2O$. Die Löslichkeit des $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ nimmt mit zunehmendem Ammoniakgehalt in diesem Gebiete ab. Die Doppelbodenkörperpunkte NaCl+ $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ liegen mit zunehmendem Ammoniakgehalt bei höheren Temperaturen und nahezu gleichen (schwach fallenden) Kochsalzprozenten. Das $NH_3 \cdot H_2O$ ist bis zu einem Gehalt von ca. 2% Kochsalz beständig. Die Temperaturerniedrigung, die dieser Bodenkörper durch das Natriumchlorid erfährt, ist nur gering. Es folgt eine Tabelle der Doppelbodenkörperpunkte:

35% NH_3	—45°	17,7%	NaCl	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2$ +NaCl
35% NH_3	ca. —97°	2%	NaCl	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$+$NH_3 \cdot H_2O$
40% NH_3	—34,75°	17,55%	NaCl	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$+NaCl
40% NH_3	—88°	1,87%	NaCl	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$+$NH_3 \cdot H_2O$
45% NH_3	—27°	17,2%	NaCl	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$+NaCl
45% NH_3	—80°	1,8%	NaCl	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$+$NH_3 \cdot H_2O$

d) Reihen für 50- bis 80%ige Ammoniak-Wasser-Gemische unterhalb —60° C.

In dem Mischungsgebiet von 50 bis 80% Ammoniak wurden die von Patscheke und Ruth Werner (17) untersuchten Kurven für 50-, 55-, 60-, 68-, 75- und 80%ige Ammoniak-Wasser-Gemische nach tiefen Temperaturen hin ergänzt und im besonderen die Eutektika mit dem kochsalzfreien Bodenkörper bestimmt. Die neuen Lösungspunkte schließen sich sehr gut den bereits bekannten an. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 4, die Kurven in den Figuren 9, 10 und 11 wiedergegeben. Die eingezeichneten Punkte auf den Kurven sind meine Messungen.

Bei einem Gehalt von 50% Ammoniak tritt als natriumchloridfreier Bodenkörper noch Ammoniakmonohydrat $NH_3 \cdot H_2O$ auf, doch schon bei 55% Ammoniak ist das Ammoniumoxyd $2NH_3 \cdot H_2O$ beständig. Die Flüssigkeit ist bei den tiefen Lösungstemperaturen sehr viscos, die Temperaturbestimmung dauert also ziemlich lange. Wenn der natriumchloridhaltige Bodenkörper auftritt, ist die Lösung bedeutend beweglicher. Bei einem Gehalt von 69% Ammoniak tritt an Stelle von $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ ein neues Ammoniakat-Hydrat, dessen Formel, wie die Analyse zeigte, $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ ist. Schon bei 67,9% Ammoniak konnte es als instabile Form erhalten werden. Die Kristallform ist deutlich von dem vorhergehenden Ammoniakat-Hydrat verschieden; während dieses aus langen rhombenähnlichen Kristallen besteht, von denen zwei gegenüberliegende Seiten nur klein sind, bestehen die neuen

Tabelle 4.

Löslichkeit von Natriumchlorid in 50- bis 85%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen bei tiefen Temperaturen.

Rohr Nr.	% NH_3 / % $NH_3 + H_2O$	Gesättigte Lösungen % NH_3	% H_2O	% NaCl	Bei der Lösungstemp. T° C	Bodenkörper
111	50,01	49,48	49,46	1,06	—78	$NH_3 \cdot H_2O$
129	50,27	49,43	48,89	1,68	—79	„
125	49,90	48,90	49,11	1,99	—76	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
112	50,15	48,47	48,51	3,01	—66,0	„
134	54,48	54,48	45,52	0,00	—82	$NH_3 \cdot H_2O$
131	54,70	54,22	44,90	0,88	—83	„
123	54,93	54,26	44,54	1,20	—83	$2NH_3 \cdot H_2O$
124	54,84	53,96	44,44	1,60	—82	„
128	55,06	54,14	44,18	1,68	—83	„
149	55,01	53,92	44,10	1,98	—77,5	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
117	54,69	53,04	43,94	3,02	– 67,0	„
118	54,66	52,48	43,52	4,00	—60,0	„
119	54,92	52,20	42,85	4,95	—55,0	„
134	55,39	53,48	43,08	3,43	—65,0	„
109	60,02	59,37	39,54	1,08	—82	$2NH_3 \cdot H_2O$
121	60,09	58,97	39,17	1,86	—82,5	„
122	60,31	59,06	38,86	2,08	—82	„
127	60,12	58,49	38,81	2,70	—78	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
110	60,19	57,51	38,04	4,45	—63,0	„
104	64,59	63,95	35,05	0,99	—79	$2NH_3 \cdot H_2O$
105	64,62	62,66	34,32	3,02	—80	„
106	66,92	66,92	33,08	0,00	—78	„
150	68,10	66,70	31,25	2,05	—79	„
116	67,69	64,63	30,85	4,52	—79	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
					—82	$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$
103	69,60	67,51	29,47	3,02	—80,5	$2NH_3 \cdot H_2O$
102	75,09	75,09	24,91	0,00	—85	$2NH_3 \cdot H_2O$
100	74,63	73,83	25,10	1,07	—85	„
101	75,00	72,80	24,27	2,93	– 86	„
107	75,30	72,37	23,75	3,88	—87	„
114	74,68	71,72	24,32	3,96	– 87	„
115	74,36	70,97	24,47	4,56	—87	„
					—84	$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$
98	80,53	79,27	19,64	1,08	—92	NH_3
108	80,23	78,51	19,59	1,90	—93	„
120	80,00	78,43	19,60	1,96	—93	„
99	80,01	77,62	19,40	2,98	—85,0	$NaCl \cdot 5NH_3$
113	79,75	75,79	19,24	4,97	—74,5	„
96	85,08	84,28	14,78	0,94	—87,0	NH_3
97	85,17	82,69	14,40	2,90	—74,0	$5NH_3 \cdot NaCl$

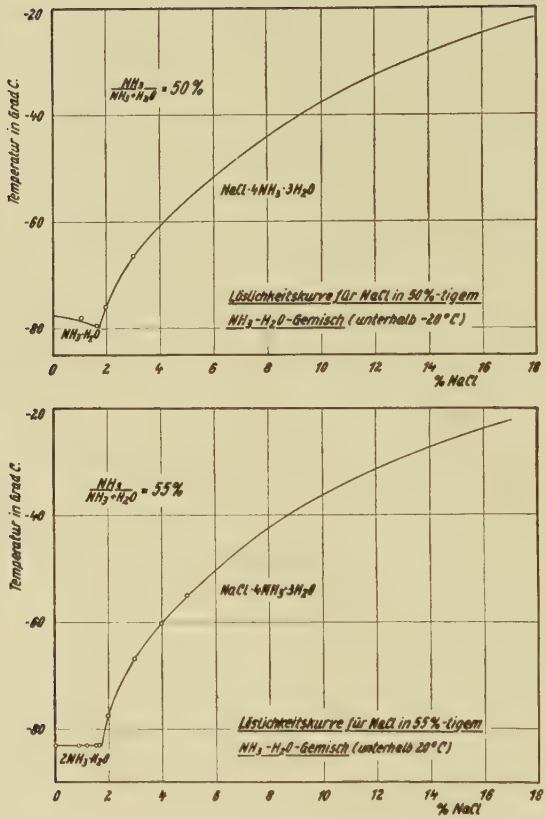


Fig. 9.

Kristalle aus langen, spitzen Nadeln, die von dem bei noch höherem Ammoniakgehalt stabilen $NaCl \cdot 5NH_3$ nicht zu unterscheiden sind. Daher wurde dieser Bodenkörper bisher auch für das Pentammoniakat gehalten, bis Bodenkörperanalysen für sie eine Zusammensetzung eines Ammoniakat-Hydrates bewiesen. Übrigens hat das in 25%igem Ammoniakwasser aufgetretene $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ die gleiche Kristallform. Allerdings gelang es bei diesen zwei Ammoniakat-Hydraten niemals, eine grobe Form zu erhalten, wie sie P a t s c h e k e (12) für das Pentammoniakat bekommen hat.

In der 80%-Reihe tritt als neuer Bodenkörper das Pentammoniakat $NaCl \cdot 5NH_3$ bei —50° auf. Auch erscheint als kochsalzfreier Bodenkörper jetzt festes Ammoniak.

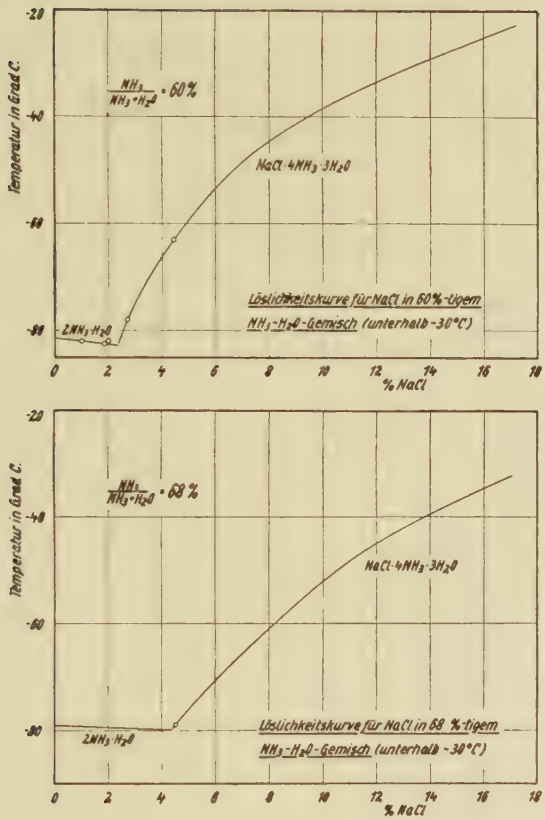


Fig. 10.

Es folgt noch eine Tabelle der Doppelbodenkörperpunkte:

50%	NH_3	—80°	1,73%	NaCl	$NH_3 \cdot H_2O + NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
55%	„	—83°	1,79%	„	$2NH_3 \cdot H_2O + NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
60%	„	—83°	2,35%	„	$2NH_3 \cdot H_2O + NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
68%	„	—80°	4,4 %	„	$2NH_3 \cdot H_2O + NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
75%	„	—87°	4,3 %	„	$2NH_3 \cdot H_2O + NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$
80%	„	—93°	2,0 %	„	$NH_3 + NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$
80%	„	—50°	10,1 %	„	$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O + NaCl \cdot 5NH_3$

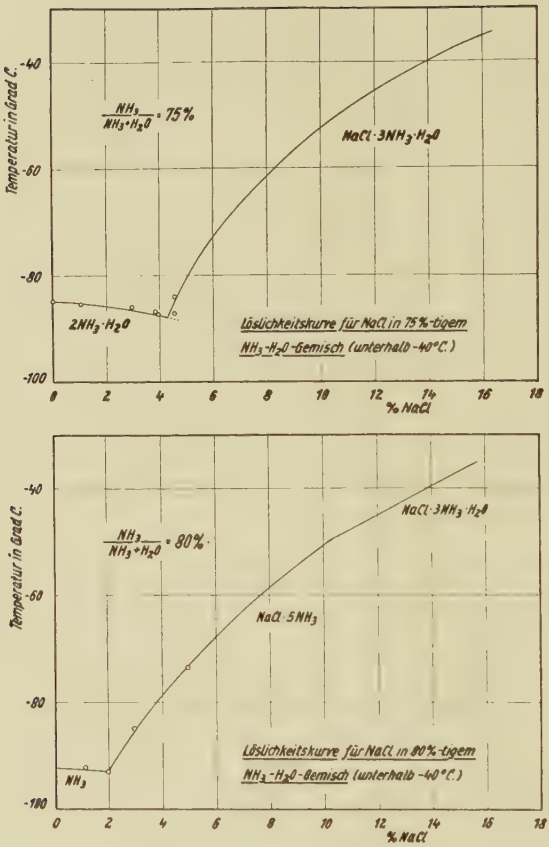


Fig. 11.

II. Lösungsisothermen bei $-20°$, $\pm 0°$ und $+25°$ für 20 bis 45%ige Ammoniak-Wasser-Gemische.

Da bei einem Ammoniakgehalt von 30 bis 45% die Löslichkeit des reinen Natriumchlorids nahezu temperaturunabhängig ist, ließen sich die Sättigungskurven nach der Methode der Lösungstemperaturen nicht mehr genau bestimmen. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden daher in diesem Gebiet durch Analyse der bei bestimmten Temperaturen hergestellten gesättigten Lösungen ausgeführt. In einem doppelschenkligen Kölbchen wurde das Ammoniak-

Wasser-Gemisch in dem einen Schenkel mit überschüssigem Kochsalz bei konstanter Temperatur 6 Stunden maschinell geschüttelt, dann bei dieser Temperatur die Flüssigkeit durch ein Glaswollfilter in den zweiten Schenkel abgegossen und beide Schenkel durch Abschmelzen getrennt. Zur Analyse wurde das Kölbchen mit der abgegossenen Flüssigkeit voll gewogen, das Gemisch im Kältebad eingefroren, die Spitze erhitzt, diese in überschüssige n-Schwefelsäure getaucht, so daß die Spitze absprang und das Ammoniak langsam von der Schwefelsäure absorbiert wurde. Von den Splittern wurde abfiltriert und Kölbchen und Splitter nach dem Trocknen gewogen. Das Ammoniak wurde durch Zurücktitrieren der überschüssigen Schwefelsäure mit n-Natronlauge, das NaCl durch Titration der Cl-Ionen nach Volhard mit 1/10 n-$AgNO_3$ und 1/10 n-NH_4SCN bestimmt. Die Menge Wasser wurde aus der Gewichtsdifferenz erhalten. Einwaage und Analyse des Ammoniak-Wasser-Gemisches differierten nicht mehr als um 0,3%. Als Versuchstemperaturen wurden $+25^0$, $\pm 0^0$ und -20^0 gewählt. Die Werte gibt Tabelle 5 wieder. Bei -20^0 durfte das Filter nicht zu dicht sein, da die schon viscose Flüssigkeit sonst nicht filtriert werden konnte. Den so gewonnenen Isothermen wurden zur Konstruktion der oben beschriebenen Löslichkeitskurven die entsprechenden Werte entnommen. Im besonderen zeigt die Zahlentafel 5, daß die Löslichkeit des Kochsalzes im Bereich von 20 bis 45% Ammoniak mit dem Ammoniakzusatz langsam abnimmt und bei Temperaturerhöhung vornehmlich zwischen 35 und 45% gar nicht oder nur sehr wenig anwächst. Einige der Kurven für 0 bis 45%ige Ammoniak-Wasser-Gemische sind noch einmal in Fig. 12 übersichtlich dargestellt.

3. Bestimmung der Bodenkörper.

I. Durch direkte Analyse.

Bei der direkten Analyse müssen die Kristalle von der Mutterlauge befreit und völlig getrocknet werden, weil der Kristallwassergehalt nur durch Gewichtsdifferenz bestimmt werden kann. Da die ammoniakhaltigen Verbindungen aber ihren Kristallwasser- und Ammoniakgehalt schon bei tiefen Temperaturen verlieren, war die direkte Analyse nur bei dem Dihydrat möglich; dazu kommt noch, daß sämtliche Ammoniakat-Hydrate äußerst voluminös sind und die Mutterlauge hartnäckig zurückhalten.

Durch direkte Analyse wurde bestätigt, daß das Dihydrat bei 15% Ammoniak beständig ist. Die Apparatur siehe Fig. 13. Im

Tabelle 5.
Gesättigte Lösungen von Natriumchlorid in Ammoniak-Wasser-Gemischen.
Isothermen bei —20°, ±0° und +25°.

T° C	Eingewogen $\frac{NH_3}{NH_3+H_2O}$ %	Analysiert $\frac{NH_3}{NH_3+H_2O}$ %	Gesättigte Lösung analysiert % NaCl	% NH_3	% H_2O	Schüttel-dauer
—20	19,61	19,33	20,40	15,39	64,21	6
—20	25,83	25,50	18,71	20,73	60,56	6
—20	29,43	29,22	18,56	24,11	57,33	6
—20	35,35	35.40	17,74	29,12	53,14	6
—20	39,33	39,64	17,55	32,68	49,77	6
—20	45,54	45,16	17,18	37,40	45,42	7
0	20,61	20,73	20,55	16,47	62,98	6
0	35,31	35,75	17,75	29,40	52,85	5
0	45,03	44,77	17,18	37,08	45,74	8
+25	29,93	30,00	18,67	24,40	56,93	5
+25	35,89	35,98	17,97	29,51	52,52	5
+25	45,75	45,54	17,36	37,63	45,01	5

Kölbchen A, das bei a einen Wattefilter enthält, wurde Kochsalz und eine entsprechende Menge Wasser eingewogen, und bei b abgeschmolzen. Dann wurde in Kölbchen B, ohne daß A in das Kältebad eintauchte, bei der Temperatur der festen Kohlensäure Ammoniak einkondensiert und bei c abgeschmolzen. Das Ammoniak konnte durch Erwärmen nach A destilliert werden. Durch diese Konstruktion wird vermieden, daß das Filter in das Kältebad gebracht wird, weil sonst das Kölbchen durch Eisbildung an dieser Stelle springt. Das Kochsalz läßt sich durch Schütteln bei Zimmertemperatur völlig in Lösung bringen. Dann wurde das Kölbchen A (mit dem Filter nach oben) in einem Kältebad bei —45° geschüttelt, bis das Dihydrat auskristallisierte. Das Kölbchen wurde nun (mit der Spitze b nach oben) in das Kältebad bei —45° gebracht, bei b und c geöffnet und die über den Kristallen stehende Flüssigkeit mittels vorgekühlter Druckluft abgedrückt, hierauf 7mal mit vorgekühlter Äther-Aceton-Mischung im Verhältnis 2:1 gewaschen. Dann wurde 3mal mit Äther allein gewaschen und schließlich wurden die Kristalle und das Kölbchen mit kalter Luft trocken geblasen. Die letzteren Operationen wurden bei —5° gemacht, wobei die Kristalle klar blieben. Bei d wurde das Kölbchen abgeschmolzen, voll gewogen und, wie früher bei der isothermen Analyse beschrieben, weiter analysiert. Die Lösung des Bodenkörpers war ammoniakfrei.

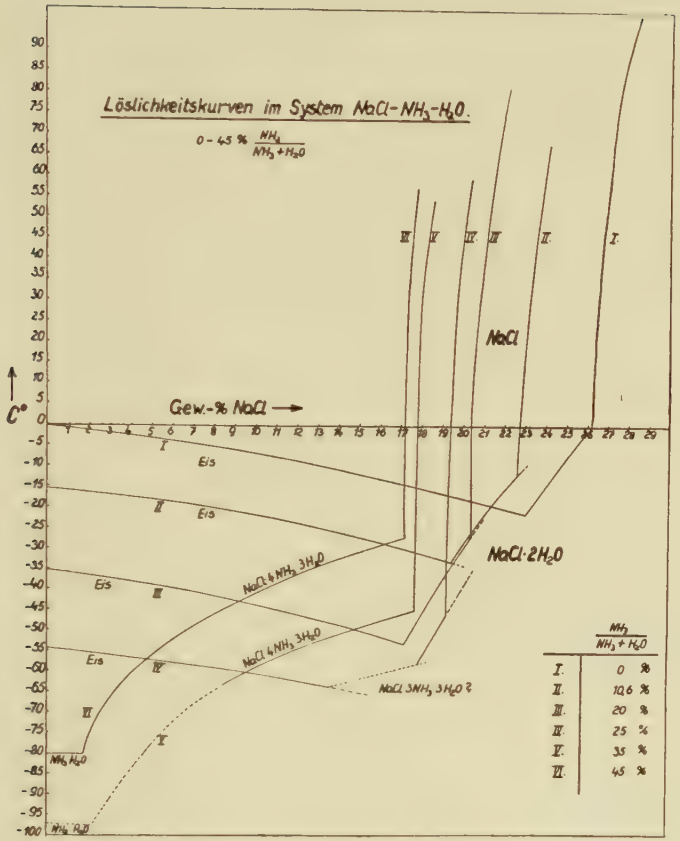


Fig. 12.

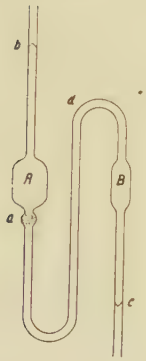


Fig. 13.

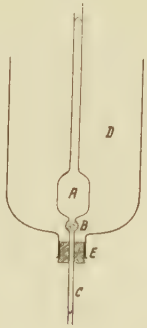


Fig. 14.

Zwei Versuche ergaben:

1. Auf 1 Mol NaCl kommen 2,11 Mol H_2O
2. Auf 1 Mol NaCl kommen 2,01 Mol H_2O.

Die direkte Analyse der Ammoniakat-Hydrate scheiterte aus den oben dargelegten Gründen, doch wurde versucht, auf direktem Wege wenn auch nicht den Hydratwassergehalt, so doch das Verhältnis $NaCl:NH_3$ zu bestimmen. Zur Analyse erwies sich die Apparatur, dargestellt in Fig. 14, bequem: A Kölbchen, in das die Einwaage erfolgte, B Glaswollfilter, C Kapillarrohr, D Kältebad. Das Kapillarrohr wurde durch den Gummistopfen E einer Flasche, deren Boden abgesprengt war, gesteckt. Nachdem beide Schenkel nach Erzeugung der Kristalle im Kältebad geöffnet worden waren, wurde rasch mit vorgekühlter Luft die Flüssigkeit herausgedrückt, dann mehrmals mit vorgekühltem Äther nachgewaschen, und wieder zugeschmolzen. Das Zuschmelzen der Kapillare muß besonders rasch gehen, was wichtig ist, da sonst ein nachlaufender Tropfen das Rohr zum Springen bringen kann. Es wurde bei —45° gearbeitet. Die Analyse erfolgte wie oben beschrieben. Das bei einem Gehalt von 40 und 45% Ammoniak beständige Ammoniakat-Hydrat ergab $NaCl:NH_3 = 1:4{,}5$ und $1:4{,}9$. Die unten beschriebenen Analysen zeigen, daß das richtige Verhältnis 1:4 ist. Für das bis zu 80% Ammoniak beständige Ammoniakat-Hydrat wurde das Verhältnis 1:3,5 (bei 75% Ammoniak) und 1:3,7 (bei 80% Ammoniak) gefunden. Die folgenden indirekten Analysen ergaben 1:3. Der zu hohe Ammoniakgehalt kann dadurch erklärt werden, daß die äußerst voluminösen Kristalle trotz des Auswaschens mit Äther noch ammoniakhaltige Mutterlauge zurückhielten, und daß außerdem der Äther noch Ammoniak gelöst enthielt.

II. Nach indirekten Methoden.

a) Graphische Methode nach Schreinemakers.

Zur vollständigen Analyse können nur indirekte Methoden angewandt werden, bei denen sich die fraglichen Kristalle nicht zersetzen. Zuerst wurde die indirekte graphische Methode nach Schreinemakers (23) benutzt, die auf folgender Überlegung beruht:

Jede beliebige Zusammensetzung des ternären Systemes $NaCl—NH_3—H_2O$ kann man in ebenen, rechtwinkeligen Koordinaten darstellen, wenn man als Abszisse die Prozentgehalte an NaCl, als Ordinate die an NH_3 einträgt (Fig. 15). Der Gehalt an H_2O ist

jeweils sodann bekannt als Differenz 100% —(% NaCl+% NH_3). (Der H_2O-Gehalt wird graphisch durch die Verlängerung der Ordinaten oder Abszissen des betreffenden Punktes bis zum Schnittpunkt mit der Linie dargestellt, die die Punkte 100% NaCl mit 100% NH_3 verbindet.) Ein bestimmtes Ammoniakat-Hydrat des Kochsalzes entspricht einem bestimmten Punkt in dieser Darstellung. Eine bestimmte Zusammensetzung einer Lösung entspricht ebenfalls einem bestimmten andern Punkte. Die Zusammensetzung aller Gemische dieser Lösung und des Bodenkörpers werden durch die gerade Verbindungslinie zwischen den beiden Punkten dargestellt. Bestimmt man also die Zusammensetzung von zwei Gemischen ein und desselben Bodenkörpers mit verschiedenen Mengen derselben gesättigten Lösung, so erhält man 2 Punkte in der graphischen Darstellung, durch die eine Gerade gegeben ist, auf der die Zusammensetzung des Bodenkörpers zu finden ist. Ermittelt man nämlich für denselben Bodenkörper zwei verschiedene Geraden, so ist die Zusammensetzung des Bodenkörpers durch den Schnittpunkt gegeben.

In der Weise wurden die Bestimmungen ausgeführt, daß zunächst bestimmte Einwaagen von NaCl, H_2O und NH_3 in Glaskölbchen eingeschmolzen und durch entsprechende Temperaturbehandlung die gewünschten Bodenkörper ausgeschieden wurden. Dann wurde die Mutterlauge möglichst vollständig von den Kristallen entfernt und die von der Mutterlauge noch feuchte Kristallmasse analysiert. Einwaage des Gesamten und Analyse des Rückstandes ergaben jeweils die beiden Punkte zur Bestimmung einer Geraden.

Zuerst wurde das zwischen einem Gehalt von 30 und 69% Ammoniak beständige Ammoniakat-Hydrat analysiert. Zunächst wurde versucht, mit doppelschenkligen Kölbchen zu arbeiten. Die Lösung wurde einfach in das zweite Kölbchen durch ein Filter abgegossen. Doch wegen der voluminösen Beschaffenheit der Kristalle ist die Trennung so unvollkommen, daß Einwaagen und Analyse auf der Figur dicht beisammen liegen, so daß die Richtung der Geraden nur sehr ungenau bestimmt werden kann. Daher wurde schließlich mit dem oben beschriebenen Apparat der Fig. 14 gearbeitet. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die Flüssigkeit schnell mit vorgekühlter Druckluft abgepreßt und dann das Rohr wieder zugeschmolzen. Jetzt war die Trennung von der Mutterlauge schon wesentlich besser, doch ließ sie auch jetzt noch zu wünschen übrig. Aber es zeigte sich, daß es unzweckmäßig ist, die Trennung noch weiter zu treiben, da sonst Ammoniakverluste eintreten, die die Ungenauigkeit wieder vergrößern. Um einen guten Mittelwert zu fin-

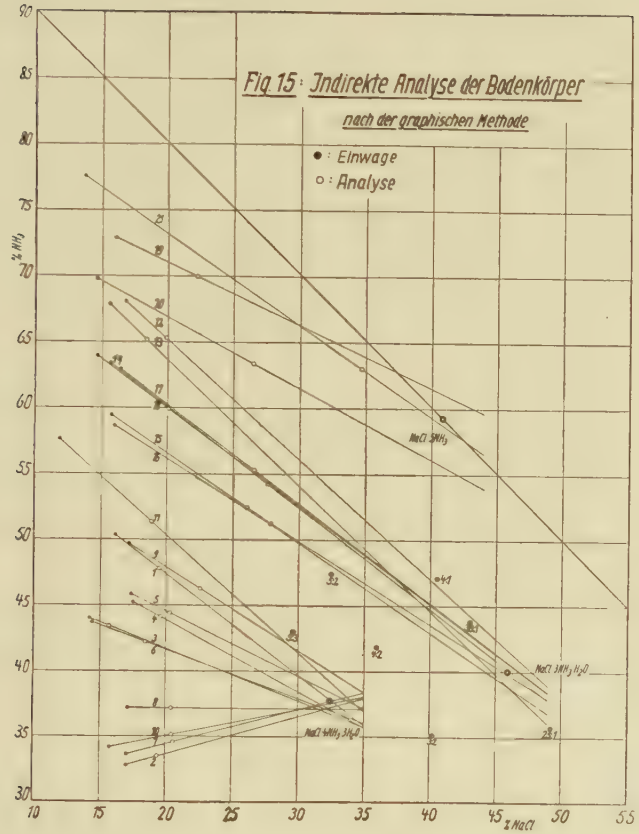
Tabelle 6.

Indirekte Analyse der Bodenkörper nach der graphischen Methode.

Nr.	Einwaage			Analyse			Bodenkörper
	% NH_3	% H_2O	% NaCl	% NH_3	% H_2O	% NaCl	
1	50,33	33,56	16,11	47,72	32,78	19,50	
2	32,79	50,19	17,02	33,44	47,20	19,36	
3	43,96	41,87	14,17	43,37	40,94	15,69	
4	45,18	37,32	17,50	44,02	36,37	19,61	
5	45,77	36,89	17,34	44,33	35,38	20,29	$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$
6	43,62	42,00	14,88	42,13	39,44	18,43	Siehe Fig. 15
7	33,64	49,32	17,04	34,54	44,90	20,56	
8	37,15	45,73	17,12	37,16	42,43	20,41	
9	49,63	33,24	17,13	46,25	31,20	22,55	
10	34,13	50,12	15,75	35,06	44,47	20,47	
11	57,53	30,66	11,81	51,27	29,88	18,85	
12	68,01	15,26	16,73	65,27	14,86	19,87	
13	67,79	16,68	15,53	65,10	16,55	18,35	
14	63,32	21,00	15,68	54,20	18,22	27,58	$NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$
15	59,39	24,86	15,75	52,37	21,58	26,05	Siehe Fig. 15
16	58,64	25,26	16,10	51,18	20,98	27,84	
17	62,88	20,71	16,41	55,24	58,17	26,59	
18	63,91	21,40	14,69	59,86	20,02	20,12	
19	72,86	11,12	16,02	69,91	7,87	22,22	$NaCl \cdot 5NH_3$
20	69,74	15,63	14,63	63,37	10,22	26,47	Siehe Fig. 15
21	77,53	8,78	13,68	62,96	2,41	34,63	

den, mußten also sehr viele Analysen gemacht werden. Wie Fig. 15 zeigt, schneiden sich die entsprechenden Gerade in der Nähe des Punktes $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$, so daß dieses Verhältnis sich als Zusammensetzung des Bodenkörpers ergibt.

Die Analyse des Ammoniakat-Hydrates, das bei einem Gehalt von über 69% Ammoniak beständig ist, machte größere Schwierigkeiten. Einmal können wegen des höheren Ammoniakgehaltes leichter Ammoniakverluste eintreten, dann schneiden sich die Geraden wegen der Kleinheit des Beständigkeitsgebietes unter einem sehr spitzen Winkel und endlich ist wegen des relativ größeren Kochsalzgehaltes der neuen Verbindung gegenüber der vorhergehenden der Schnittpunkt der Geraden weiter von den Einwaage- und Analysenpunkten entfernt, wodurch die Genauigkeit der Bestimmung leidet. Die Figur zeigt, daß die Geraden in der Nähe der Zusammensetzung $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ zusammenlaufen. Die Einwaagen- und Analysenwerte für sieben Versuche gibt Tabelle 6 wieder. Drei Versuche mit dem bekannten Bodenkörper $NaCl \cdot 5NH_3$ zeigten, daß auch hier sehr viele Bestimmungen notwendig wären, um eine zuverlässige Analyse zu erhalten.



Bei der Analyse des Bodenkörpers $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ zeigte sich eine kristallographisch interessante Erscheinung. Wenn das abgeschmolzene Kölbchen mit den isolierten Kristallen aus dem Kältebad herausgenommen wurde, so konnte nach Zersetzung des Ammoniakat-Hydrates manchmal NaCl beobachtet werden, das nicht in Würfeln, sondern in Oktaedern kristallisierte, die durch Würfelflächen abgestumpft waren. Die Kristalle sahen ebenso aus, wie sie von P a t s c h e k e und T a n n e (24) beim Kristallisieren von NaCl aus flüssigem Ammoniak mit KCl-Zusatz erhalten wurden. Aus reinem Ammoniak erhielt P a t s c h e k e das Kochsalz in reinen Oktaedern, während es aus wäßriger Lösung gewöhnlich in

Würfeln kristallisiert. Es ergibt sich also, daß bei Ammoniakkonzentrationen von 70 bis 80% beide Kristallflächen gemeinsam auftreten.

b) Zusatzmethode.

Um die Formel des Bodenkörpers $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ nachzuprüfen, wurde noch eine andere Methode angewandt. Man gibt zur Einwaage ein fremdes, leicht lösliches Salz X hinzu. Dieses darf mit dem Bodenkörper nicht zusammen auskristallisieren und auch keine Reaktion eingehen. Die Analyse gestaltet sich folgendermaßen:

Einwaage: A g NaCl
B g NH_3
C g H_2O
D g X.

Die Kristalle werden dann nach Möglichkeit wie oben von der Flüssigkeit getrennt und analysiert. In der anhaftenden Mutterlauge befindet sich auch X. Analyse der feuchten Kristalle:

a g NaCl
b g NH_3
c g H_2O
d g X.

Also beträgt die Zusammensetzung der abgetrennten Flüssigkeit:

A — a g NaCl
B — b g NH_3
C — c g H_2O
D — d g X.

Da sich X nur in der flüssigen Phase befindet, hat die Gesamtflüssigkeit folgende Umsetzung:

$(A - a) \cdot f$ g NaCl
$(B - b) \cdot f$ g NH_3
$(C - c) \cdot f$ g H_2O
D g X

wobei $f = D/(D - d)$ ist.
Die Kristalle ohne Mutterlauge haben demnach folgende Zusammensetzung:

$A - (A - a) \cdot f$ g NaCl
$B - (B - b) \cdot f$ g NH_3
$C - (C - c) \cdot f$ g H_2O.

Kleine Fehler vergrößern sich auch bei dieser Methode sehr stark, bei den nachfolgenden Analysen betrug f ca. 1,4.

Tabelle 7.

Indirekte Analyse der Bodenkörper nach der Zusatzmethode.

Einwaage:	0,8206 g NaCl	Analyse:	0,2695 g NaCl
	0,3498 g NaJ		0,0794 g NaJ
	1,0258 g H_2O		? H_2O
	3,1621 g NH_3		0,7735 g NH_3
			F = 1,29

Ergebnis: $NaCl : NH_3 = 1 : 2{,}2$

Einwaage:	0,8204 g NaCl	Analyse:	0,2717 g NaCl
	0,3485 g NaJ		0,0647 g NaJ
	1,0188 g H_2O		0,2153 g H_2O
	3,0566 g NH_3		0,7332 g NH_3
			F = 1,23

Ergebnis: $NaCl : NH_3 : H_2O = 1 : 4{,}5 : 0{,}7$

Einwaage:	1,8152 g NaCl	Analyse:	0,8936 g NaCl
	0,2500 g NaJ		0,0732 g NaJ
	2,0134 g H_2O		0,7424 g H_2O
	6,0210 g NH_3		2,0167 g NH_3
			F = 1,41

Ergebnis: $NaCl : NH_3 : H_2O = 1 : 2{,}4 : 1{,}4$

Einwaage:	1,8134 g NaCl	Analyse:	0,8751 g NaCl
	0,3000 g NaJ		0,0737 g NaJ
	1,9860 g H_2O		0,6241 g H_2O
	6,0224 g NH_3		1,9484 g NH_3
			F = 1,325

Ergebnis: $NaCl : NH_3 : H_2O = 1 : 3{,}84 : 1{,}05$

Einwaage:	1,8149 g NaCl	Analyse:	0,9260 g NaCl
	0,3012 g NaJ		0,0988 g NaJ
	2,0339 g H_2O		0,7884 g H_2O
	6,0796 g NH_3		2,2783 g NH_3
			F = 1,48

Ergebnis: $NaCl : NH_3 : H_2O = 1 : 3{,}1 : 1{,}2$

Einwaage:	1,8412 g NaCl	Analyse:	0,8103 g NaCl
	0,3007 g NaJ		0,0822 g NaJ
	2,0423 g H_2O		0,6805 g H_2O
	6,0809 g NH_3		1,9111 g NH_3
			F = 1,375

Ergebnis: $NaCl : NH_3 : H_2O = 1 : 2{,}81 : 1{,}29$

Die beiden letzten Analysen wurden mit dem Hahnkölbchen, dessen Kapillare bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt wurde, gemacht.

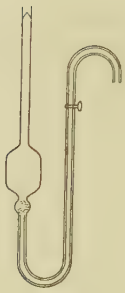


Fig. 16.

Als Zusatzsalz wurde zuerst Ammoniumchlorid genommen, doch konnten damit keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden. Dann wurde Natriumjodid gewählt. Natriumjodid ist in Wasser wie auch in Ammoniak weit stärker löslich als Natriumchlorid, so daß anzunehmen ist, daß dieses auch in Ammoniak-Wasser-Gemischen der Fall sein wird. Die Löslichkeit von Natriumjodid in flüssigem Ammoniak haben Linhard und Stephan (14) bestimmt.

Eine Fehlerquelle der Apparatur der Fig. 14 bestand darin, daß leicht Flüssigkeit in die Kapillare kommt; beim Einbringen in das Kältebad verdampft dann wieder das Ammoniak und Salz bleibt in der Kapillare zurück. Versuche mit Kölbchen, die umgebogene Kapillaren mit Hahn hatten (Fig. 16), ergaben den gleichen Fehler. Dieser konnte nun dadurch vermieden werden, daß die ganze Kapillare vom Filter bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt wurde. Die Analyse war die gleiche wie oben. Chlor und Jod wurden nach der Methode Beck (25) modifiziert von Baubigny (25) getrennt. Die Methode beruht darauf, daß man die beiden Halogene als Silbersalze fällt und dann mit $K_2Cr_2O_7$ und konzentrierter H_2SO_4 bei $+95^0$ C behandelt, wobei das Chlorsilber unter Entwicklung von Chlor zerstört wird, während sich das Jodsilber in nicht flüchtige Jodsäure verwandelt. Nach Vertreiben des Chlors reduziert man die Jodsäure mittels SO_2, wobei Jodsilber ausfällt. In dem Filtrat des Jodsilbers fällt man das Silber, das vorher an Chlor gebunden war, mittels HCl. Die Analysen siehe Tabelle 7. Nur die Werte, die mit dem Quecksilberkölbchen erhalten wurden, stimmen mit der Formel $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ recht gut überein.

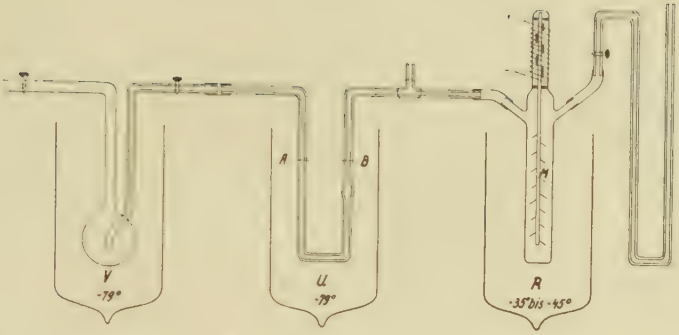

A
B
M
V
-79°
U
-79°
R
-35° bis -45°

Fig. 17.

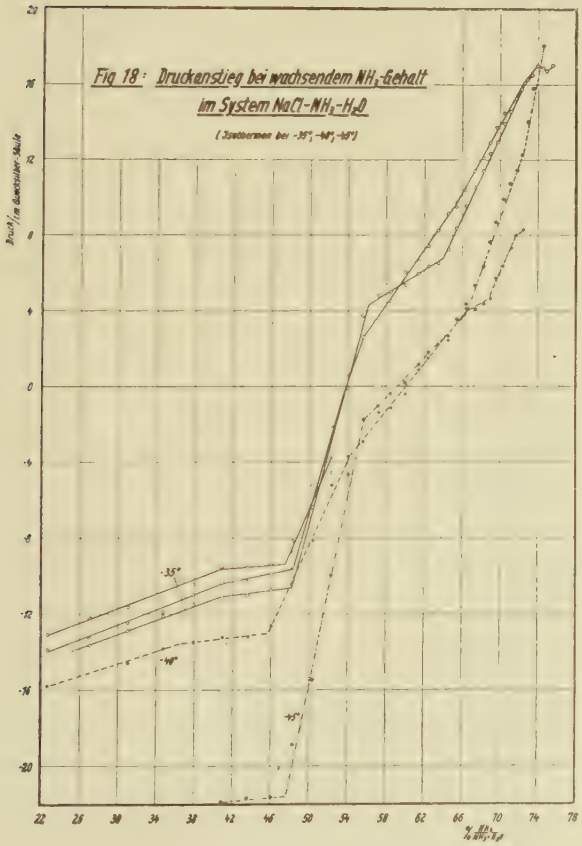


Fig. 18: Druckanstieg bei wachsendem NH3-Gehalt
im System NaCl-NH3-H2O
(Isothermen bei -35°, -44°, -45°)
-35°
-44°
-45°
22
26
30
34
38
42
46
50
54
58
62
66
70
74
78

c) Durch Druckmessung.

Es wurde noch der Versuch unternommen, zu prüfen, ob sich durch Druckmessungen irgendwelche Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Ammoniakat-Hydrate gewinnen ließen. Die dazu verwandte Apparatur siehe Fig. 17. Rohr R war mit einem offenen Manometer und einem U-förmigen Kapillarrohr verbunden. Das Kapillarrohr hatte zwei Marken A und B in gleicher Höhe und auf seiner einen Seite eine kleine Ausbuchtung, so daß es bei —79°, der Temperatur der festen Kohlensäure, eine ganz bestimmte Menge Ammoniak aufnehmen konnte, in unserem Falle 0,2865 g. Ursprünglich waren in das Rohr R eingewogen 4,595 g einer 22,6%-igen Ammoniaklösung und 5 bis 6 g Kochsalz. Zugegeben wurden laufend 0,2865 g Ammoniak, indem man aus dem Vorratsgefäß V in die Kapillare einen Überschuß Ammoniak einkondensierte und dann den Überschuß bis zu den Marken A und B an die Luft abdampfen ließ. Diese Menge wurde hierauf in das Rohr R einkondensiert, dabei wurde dauernd mit dem magnetischen Rührer M gerührt, und, wenn der Druck konstant geworden war, dieser abgelesen. Die Temperatur wurde zwischen —35° und —45° konstant gehalten. Die Ergebnisse sind wiedergegeben in Tabelle 8 und graphisch dargestellt in Fig. 18. Als Abszisse wurde % $NH_3/(NH_3 + H_2O)$, als Ordinate der Druck gewählt. Es erwies sich, daß mit zunehmendem Ammoniakgehalt der Druck nicht gleichmäßig, sondern in Stufen zunahm. Es ist die Frage, ob diese Druckstufen als die Bildung bestimmter Ammoniakat-Hydrate gedeutet werden können.

Die Bedingungen sind so gewählt, daß als Anfangsbodenkörper NaCl neben einer an NaCl gesättigten 22,6%igen Ammoniaklösung existiert. Der Druck steigt zuerst langsam an, da sich das zugegebene Ammoniak in der wäßrigen Phase größtenteils auflöst. Von 40% Ammoniak an bleibt der Druck zunächst konstant. Hier bildet sich ein neuer Bodenkörper nach der Gleichung:

$$NaCl + xNH_3 + yH_2O = NaCl \cdot xNH_3 \cdot yH_2O.$$

Das Konstantbleiben des Druckes erklärt sich aus der Phasenregel. Da das System die drei Komponenten NaCl, NH_3 und H_2O umfaßt, und während des Vorganges die vier Phasen: Dampf, Lösung, festes NaCl und Ammoniakat-Hydrat anwesend sind, so bleibt bei konstanter Temperatur für das Umwandlungsgleichgewicht keine Freiheit übrig. Mithin findet diese Umwandlung bei bestimmtem Druck statt, bis eine Phase verbraucht ist. Dies ist offenbar bei 48% Ammoniak erreicht, da von hier ab der Druck stark ansteigt. Auch ist an diesem

Tabelle 8.

Druckanstieg im System $NaCl \cdot NH_3 \cdot H_2O$ bei wachsendem NH_3-Gesamtgehalt.

$\%\ \frac{NH_3}{NH_3+H_2O}$	Isothermen bei				
	−45°	−40°	−35°	−35°	−35°
	P cm Quecksilbersäule *)				
22,61	−25,8	−15,8	−13,9	−13,1	−13,9
27,0	−24,8	−15,1	−13,65	−12,2	−13,25
31,0	−24,05	−14,6	−12,85	−11,65	−12,45
34,7	−23,3	−13,8	−12,1	−11,2	−11,9
37,9	−22,6	−13,5	−11,5	−10,45	−11,0
40,9	−21,9	−13,25	−11,1	− 9,55	−10,4
43,6	−21,7	−13,2	−11,0	− 9,55	−10.3
46,0	−21,65	−12,4	−10,75	− 9,4	− 9,9
48,3	−18,9	− 9,7	−10,0	− 8,2	− 8,7
50,3	−15,55	− 8,1	− 8,15	− 6,4	− 5,25
52,3	−10,0	− 5,2	− 4,6	− 3,7	− 2,1
54,0	− 4,7	− 3,7	+ 0,6		− 0,1
55,6	− 1,75	− 2,9	+ 3,65		+ 2,6
57,2	− 1,05	− 1,4	+ 4,75		+ 3,6
58,5	− 0,4	− 1,1	+ 5,0		+ 5,15
60,0	+ 0,3	− 0,4	+ 5,3		+ 6,0
61,4	+ 1,15	+ 0,9	+ 5,95		+ 6,5
62,4	+ 1,80	+ 1,5	+ 6,35		+ 7,4
63,5	+ 2,15	+ 2,2	+ 6,8		+ 8,2
64,5	+ 2,7	+ 2,4	+ 7,2		+ 9 1
65,4	+ 3,5	+ 3,4	+ 8,25		+ 9,5
66,4	+ 4,3	+ 4,1	+ 9,5		+10,4
67,3	+ 5,3	+ 4,1	+10,5		+11,4
68,2	+ 6,3	+ 4,3	+11,4		+12,1
68,9	+ 7,6	+ 4.6	+12,3		+12,9
69,6	+ 8,7	+ 5,7	+12,9		+13,7
70,4	+ 9.9	+ 6,4	+13,9		+14,5
71,1	+10.7	+ 7,3	+13,55		
71,7	+11,4	+ 8,0	+15,25		
72,3	+12,1	+ 8,3	+15,75		
73,0	+14,0		+16,25		
73,5	+15,8		+16,5		
74,1	+17,1		+17,0		
74,6			+16,9		
75,0			+16,7		
75,5			+17,0		

*) Vor den einzelnen Versuchsreihen war die Luft aus der Apparatur nicht abgesaugt worden. Wegen des Luftgehaltes geben die Druckablesungen daher nicht die Absolutwerte des Ammoniakdruckes wieder.

Knickpunkt keine flüssige Phase mehr zu erkennen. Der Rohrinhalt ist sehr zäh und steif von der Kristallmasse und die Rührung geht schlecht. Immerhin ist es nicht unmöglich, daß bei der volumi-

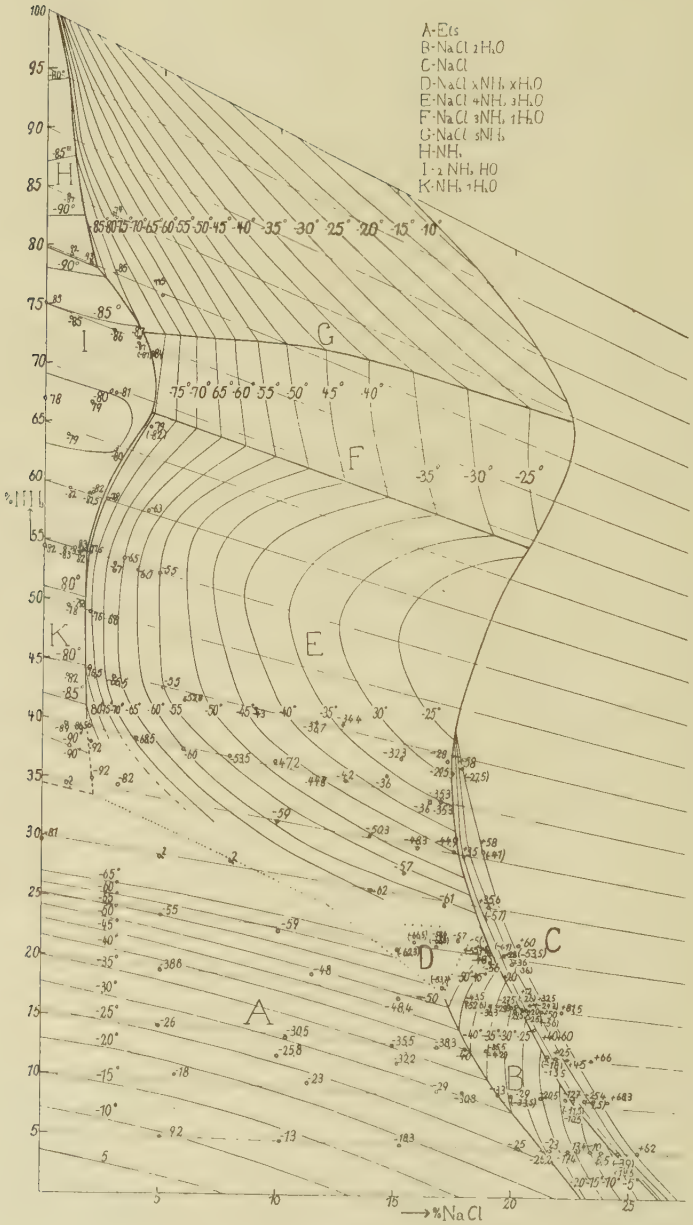

A-Eis
B-NaCl 2H2O
C-NaCl
D-NaCl xNH3 xH2O
E-NaCl 4NH3 3H2O
F-NaCl 3NH3 1H2O
G-NaCl 3NH3
H-NH3
I-2 NH3 H2O
K-NH3 1H2O
% NH3
% NaCl

Fig. 19.

nösen Beschaffenheit der Kristalle eine gewisse Menge Flüssigkeit von den Kristallen aufgesaugt ist. Sofern die flüssige Phase im Knickpunkt vollständig verbraucht ist, kann auf die Zusammensetzung des Ammoniakat-Hydrates geschlossen werden. Ein 48%iges Ammoniakgemisch entspricht dem Mol-Verhältnis $NH_3:H_2O = 1:1$. Demnach hätte der bis zu diesem Punkte gebildete Bodenkörper die Zusammensetzung $NaCl \cdot xNH_3 \cdot xH_2O$, wobei $x = 1, 2, 3$ usw. sein könnte. Die Einwaage an NaCl ist so bemessen, daß im Falle der Formel $NaCl \cdot NH_3 \cdot H_2O$ nach vollständiger Bildung des Bodenkörpers ein Überschuß von Wasser und damit eine Lösung übrig bleiben würde, was der Beobachtung widerspricht. Im Falle der Formel $NaCl \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$ würden alles Kochsalz und Wasser etwa vollständig miteinander reagieren, bei Bildung des Bodenkörpers $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ würde ein Überschuß von Kochsalz unbenutzt bleiben. Es zeigt sich aber, daß eine beträchtliche überschüssige Menge NaCl nach der Durchführung der Meßreihen an den Reaktionen nicht teilgenommen hat. Es ergibt sich also mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß dem Bodenkörper die Zusammensetzung $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ zukommt, und es läßt sich vermuten, daß dieser Bodenkörper mit dem bei 25% Ammoniak auftretenden oben beschriebenen Ammoniakat-Hydrat identisch ist, dessen Zusammensetzung sich durch direkte Analyse nicht anderweitig bestimmen ließ. Doch gegen diese Deutung sollen einige Bedenken nicht verschwiegen werden. Nach den oben bestimmten Löslichkeitskurven reicht das Existenzgebiet des fraglichen Bodenkörpers, wenn er in Berührung mit seinen gesättigten Lösungen ist, nicht bis —45 und —35° herauf. Nach dem sich aus den Löslichkeitskurven ergebenden Phasendiagramm (s. Fig. 19) sollte man vielmehr die Bildung des 4—3 Ammoniakat-Hydrates erwarten. Immerhin ist es nicht unmöglich, daß sich unter den geänderten Versuchsbedingungen der Druckversuche der sonst nicht zu erwartende Bodenkörper $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ bildet.

Von 48% Ammoniak an steigt der Druck steil an, bis bei 56% Ammoniakgehalt wieder ein Knick auftritt und der weitere Druckanstieg flacher verläuft. Da bei 55,75% das Mol-Verhältnis $NH_3:H_2O = 4:3$ beträgt, und da der Rohrinhalt bis dahin ebenfalls eine scheinbar trockene Kristallmasse darstellt, so wäre zu folgern, daß in diesem Punkte die Bildung eines neuen Bodenkörpers, des 4—3 Ammonakat-Hydrates, abgeschlossen ist. Die Bildung dieses Bodenkörpers ist auf Grund der Isothermen des Phasendiagramms zu erwarten. Auch das sonstige Verhalten dieses Bodenkörpers ist zu verstehen. Bei weiterem Ammoniakzusatz bildet sich eine neue flüssige Phase und der Bodenkörper geht in Lösung. Hiermit steht im Einklang, daß nach den Lösungsisother-

men die Löslichkeit des 4—3 Ammoniakat-Hydrates bei Ammoniakgehalten über 56% stark zunimmt. Zur Bildung der Lösung wird Ammoniak verbraucht und der Druck steigt daher schwächer an. Schließlich ist alles bis auf das überschüssige und reaktionsträge NaCl der Einwaage gelöst und der Druck kann, wie gefunden, mit weiterem Ammoniakzusatz wieder stärker ansteigen.

In diese Erklärungsweise fügt sich jedoch nicht das Verhalten der Druckkurven zwischen 48 und 56% Ammoniak ein. Im Einklang mit der Phasenregel steht es wohl, daß nach Bildung der Verbindung $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ ein weiterer Ammoniakzusatz den Druck stark erhöht; denn neu hinzugesetzte Mengen Ammoniak können mit den Kristallen nicht reagieren, bis der Umwandlungsdruck der Reaktion $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O + NH_3 = NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ erreicht ist. Findet sodann aber die Umwandlung statt, so müßte nach der Phasenregel für die Dauer der Umwandlung der Druck konstant bleiben. (Komponenten 2: $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ und NH_3, Phasen 3: Dampf NH_3, festes $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ und festes $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$, Freiheiten 1 : Temperatur. D. h. Druck ist bestimmt.) Da nun bei 56% Ammoniakgehalt die Druckkurven wohl einen Knick, aber keine Druckkonstanz aufweisen, so ist die oben gegebene Deutung dieses Punktes als Ende der Bildung des 4—3 Ammoniakat-Hydrates immerhin fraglich. Vielleicht kann man aber auch die Bildung von Mischkristallen in Betracht ziehen; da sich dabei die Zahl der Phasen um eine verringert, brauchte keine Druckkonstanz einzutreten.

4. Das Phasendiagramm des Dreistoffsystemes.

I. Konstruktion des Diagrammes.

Eine vollständige Übersicht über die Lösungsgleichgewichte und Existenzbereiche der Bodenkörper erhält man durch eine Dreiecksdarstellung des ternären Systemes. Die Zusammensetzung des Systemes kann stets durch die Prozentgehalte zweier Komponenten wiedergegeben werden, da der Gehalt an der dritten als Differenz dieser beiden Prozentzahlen gegen 100% zu finden ist. Infolgedessen kann die Zusammensetzung des Systemes in einer ebenen Figur in der Weise dargestellt werden, daß in einem rechtwinkligen Koordinatensystem die Gehalte an NaCl als Abszissen, die an Ammoniak als Ordinaten eingetragen werden. Verbindet man die Punkte 100% NaCl und 100% NH_3 miteinander, so entsteht ein rechtwinkliges Dreieck, welches sämtliche denkbaren Zusammensetzungen des Dreistoffsystemes enthält. Insbesondere stellen die

Endpunkte die reinen Komponenten und die Dreieckseiten je eines der drei binären Teilsysteme dar. Alle Gemische ferner, für die das Verhältnis $NH_3:H_2O$ konstant ist, liegen auf Geraden, die durch den Eckpunkt 100% NaCl gehen.

Das Phasendiagramm wird nun in der Weise gezeichnet, daß man einer jeden Zusammensetzung des Systemes den Schmelzpunkt oder die Lösungstemperatur zuordnet. Hierzu müßte man auf der Dreiecksbasis Senkrechte errichten und auf ihnen die betreffenden Temperaturen abtragen. In der räumlichen Darstellung würden hierbei Flächen entstehen, auf denen sich die einzelnen Bodenkörper ausscheiden bzw. in Lösung gehen. Die oben wiedergegebenen Löslichkeitskurven für konstante Ammoniak-Wasser-Gemische stellen Vertikalschnitte durch diese Flächen dar, und zwar in Ebenen, die durch die NaCl-Ecke gelegt sind.

Um bei einer ebenen Darstellung zu bleiben, kann man die Linien gleicher Temperatur, die Isothermen, auf die Dreiecksfläche projizieren und erhält somit ein System von Kurven, die jeweils die Konzentrationen mit gleichen Lösungstemperaturen verbinden. Auf Grund der oben wiedergegebenen Messungen der Löslichkeitstemperaturen und Sättigungskonzentrationen ist das Phasendiagramm in Fig. 19 gezeichnet worden. Die Isothermen sind für Temperaturstufen von je 5° C eingetragen. Im besonderen sind Doppelbodenkörperkurven, auf denen je zwei Bodenkörper mit ihren Lösungen und dem Dampf gleichzeitig im Gleichgewicht sind, gezeichnet (stärker ausgezogen) und somit die Existenzgebiete der einzelnen Bodenkörper gegeneinander abgegrenzt worden. Kurven, die nicht genau festgelegt werden konnten, wurden durch Punktierung angedeutet. Das Existenzgebiet des reinen NaCl im Bereich von 50 bis 100% Ammoniak, in dem der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit negativ ist, ist in der Fig. 19 nicht wiedergegeben, da die Isothermen dieses Gebietes sich mit denen der Ammoniakate und Ammoniakat-Hydrate schneiden und die Figur unübersichtlich machen würden. Das Diagramm dieses Gebietes ist bereits oben (Fig. 2) wiedergegeben worden.

II. Auswertung des Diagrammes.

Auf dem Diagramm sind 10 verschiedene Kristallisationsgebiete zu unterscheiden, in denen folgende Bodenkörper beständig sind: A = Eis, B = $NaCl \cdot 2H_2O$, C = NaCl, D = $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$, E = $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$, F = $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$, G = $NaCl \cdot 5NH_3$, H = festes NH_3, I = $2NH_3 \cdot H_2O$ und K = $NH_3 \cdot H_2O$.

Ein Entmischungsgebiet tritt nicht auf, Ammoniak und Wasser bleiben mithin auch in Anwesenheit von Natriumchlorid in jedem beliebigen Verhältnis mischbar. In einem Bereich von etwa 25% Ammoniak lassen sich die Felder der Bodenkörper bei tieferen Temperaturen nicht zeichnen, da wegen der hohen Viscosität der Lösungen keine Kristallisation stattfindet.

Die Existenzgebiete der einzelnen Bodenkörper werden durch Flächen dargestellt. Den Flächen entsprechen zwei Freiheiten, man kann daher für das Gleichgewicht eines Bodenkörpers mit seiner Lösung zwei Konzentrationen, oder eine Konzentration und die Temperatur innerhalb der Grenzen eines jeden Gebietes beliebig wählen. Die einzelnen Bodenkörper wandeln sich bei den Werten der Doppelbodenkörperkurven ineinander um. Diese Kurven haben nur eine Freiheit. Es kann auf ihnen die Temperatur oder die Lösungskonzentration einer Komponente beliebig gewählt werden.

Die Kurven schneiden sich in den Dreifachbodenkörperpunkten, diese sind nonvariant, Temperatur und Konzentration sind in ihnen festgelegt. Es folgt eine Tabelle dieser Punkte, soweit sie aus der Figur extrapoliert werden konnten.

Bodenkörper	Lösung	Temp. °C
$NH_3+2NH_3\cdot H_2O+NaCl\cdot 5NH_3$	2,2 % NaCl 78,1 % NH_3	−92
$2NH_3\cdot H_2O+NaCl\cdot 5NH_3+NaCl\cdot 3NH_3\cdot H_2O$	4,1 % „ 73,7 % „	−85
$NaCl+NaCl\cdot 5NH_3+NaCl\cdot 3NH_3\cdot H_2O$	22,5 % „ 65,4 % „	−22
$2NH_3\cdot H_2O+NaCl\cdot 3NH_3\cdot H_2O+NaCl\cdot 4NH_3\cdot 3H_2O$	4,25 % „ 66,0 % „	−81
$NaCl+NaCl\cdot 3NH_3\cdot H_2O+NaCl\cdot 4NH_3\cdot 3H_2O$	20,6 % „ 54,7 % „	−27
$2NH_3\cdot H_2O+NH_3\cdot H_2O+NaCl\cdot 4NH_3\cdot 3H_2O$	1,8 % „ 54,0 % „	−83
$H_2O+H_2O\cdot NH_3+NaCl\cdot 4NH_3\cdot 3H_2O$	2,2 % „ 33,5 % „	−?

Betrachten wir nun die einzelnen Kristallisationsgebiete.

Das Eisfeld nimmt einen ziemlich großen Raum ein. Es beruht dies vor allem darauf, daß die bei den höheren Natriumchlorid- oder Ammoniakkonzentrationen auftretenden Bodenkörper eine verhältnismäßig große Löslichkeit besitzen. Mit steigendem Ammoniakgehalt drängen sich die Isothermen des Eisfeldes nach tiefen Temperaturen zusammen, und die Löslichkeit des Eises nimmt immer mehr zu.

Bei steigenden Konzentrationen an Natriumchlorid schließt sich an das Eisfeld das Natriumchlorid-Dihydratfeld an. Seine

beiden Grenzlinien gegen Eis und gegen reines Natriumchlorid verlaufen mit steigendem Ammoniakgehalt nach niederen Kochsalzprozenten und zu niederen Temperaturen hin. Diese beiden Grenzlinien sind nahezu parallel. Die Isothermen des Dihydrates zeigen nach der Temperatur bei 10 bis 15% Ammoniak ein Minimum der Löslichkeit, hier verlaufen die Isothermen senkrecht zur Abszissenachse.

Mit zunehmendem Ammoniakgehalt schließt sich an das Dihydratfeld das Gebiet des Ammoniakat-Hydrates $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ (?) an. Die Grenze der beiden Gebiete kann nicht genau festgelegt werden, da sich über das Feld des Ammoniakat-Hydrates etwas Näheres nicht aussagen läßt, außer daß es jedenfalls nur sehr klein ist.

Das Feld des reinen Natriumchlorids ist besonders bemerkenswert. Wie man aus Fig. 19 in Verbindung mit Fig. 2 erkennt, nimmt bei Zusatz von Ammoniak die Löslichkeit des Kochsalzes von den Werten für reines Wasser in leicht S-förmig geschwungener Kurve zu den niedrigeren Werten in flüssigem Ammoniak ab. Besonders ausgeprägt ist der S-förmige Charakter für die Isothermen unterhalb $+40^0$, und zwar um so mehr, je tiefer die Temperatur liegt. Dies hat zur Folge, daß die Löslichkeit des Kochsalzes in diesem Temperaturbereich bei zunehmendem Ammoniakgehalt nicht gleichmäßig abnimmt, sondern nach Durchschreiten eines Löslichkeitsminimums bei etwa 35 bis 50% Ammoniak nach weiterem Ammoniakzusatz je nach der Temperatur zwischen 60 und 85% ein kleines Löslichkeitsmaximum erreicht, worauf sie bei weiterem Ammoniakzusatz auf die Löslichkeitswerte in flüssigem Ammoniak abfällt.

Der Übergang des Systemes $NaCl\text{-}H_2O$ in das System $NaCl\text{-}NH_3$ zeigt sich am eigentümlichsten in dem Verhalten des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Kochsalzes. Im binären System Natriumchlorid—Wasser besitzt das Kochsalz einen schwach positiven Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, im binären System Natriumchlorid—Ammoniak ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit stark negativ. Im ternären System wird nun mit steigendem Ammoniakgehalt die Löslichkeit des Kochsalzes zunächst immer mehr temperaturunabhängig. Bei ca. 48% Ammoniak wechselt der Temperaturkoeffizient das Vorzeichen und wird mit zunehmendem Ammoniakgehalt immer stärker negativ. Es ergibt sich also, daß bei etwa gleichen Teilen Ammoniak und Wasser die wesentlichsten Kennzeichen des wäßrigen und des ammoniakalischen Teilsystemes ineinander übergehen. Von mehr als 48% Ammoniak an ist die Doppelbodenkörperkurve des

Natriumchlorids gegen die Ammoniakat-Hydrate und das Pentammoniakat daher gleichzeitig die Kurve der maximalen Löslichkeit des Kochsalzes überhaupt. Da auch diese Kurve S-förmigen Verlauf zeigt, so ergibt sich für das Prüfungsgebiet mit mehr als 48% Ammoniak ein absolutes Löslichkeitsmaximum, das, wie bereits mitgeteilt, bei 64,3% Ammoniak und —20,5° C bei 22,6% Natriumchlorid liegt.

Von den Ammoniakat-Hydraten beansprucht die Verbindung $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ das größte Existenzgebiet, das von etwa 30- bis 69%igem Ammoniakwasser reicht. Der Bodenkörper tritt unterhalb von —20° C auf, seine geringste Löslichkeit besitzt er in einem 55%igen Ammoniak-Wasser-Gemisch, das ein Verhältnis $NH_3 : H_2O$ entsprechend der Zusammensetzung des Bodenkörpers selbst aufweist. Bei höheren und geringeren Ammoniakgehalten nimmt die Löslichkeit des Ammoniakat-Hydrates stark zu.

Die Grenzlinie mit dem Bodenkörper $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ liegt auf einer Geraden, die mit den 69%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen zusammenfällt. An diesen Bodenkörper schließt sich von ca. 80% Ammoniak an das Pentammoniakat $NaCl \cdot 5NH_3$ an.

Die Begrenzung der Ammoniakat-Hydrate bzw. des Ammoniakats gegen das kochsalzfreie Feld hat einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve der maximalen Löslichkeit, Grenzlinie gegen das reine Natriumchlorid. Es ist dies verständlich, da die Bedingungen für eine bevorzugte Kristallisation der NaCl-freien Bodenkörper um so günstiger sind, je besser die NaCl-haltigen Bodenkörper sich lösen. Die ammoniakhaltigen, kochsalzfreien Bodenkörper sind: Von 34,7 bis 55% Ammoniak $NH_3 \cdot H_2O$, von 55 bis 80% Ammoniak $2NH_3 \cdot H_2O$, von da an festes Ammoniak. Die Grenzlinie $NH_3 \cdot H_2O$—$NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ verläuft nahezu vollständig auf der Linie 2,25% Ammoniumchlorid. Das Feld des Ammoniumoxydes zeigt seine größte Ausdehnung in einem 70%igen Ammoniak-Wasser-Gemisch, hier tritt erst bei etwa 5% Kochsalz die natriumchloridhaltige Verbindung auf. Bei wachsendem Ammoniakgehalt verläuft die eutektische Kurve für festes Ammoniak und das Pentammoniakat immer mehr zu niedrigeren Natriumchloridgehalten hin, so daß bei 100% Ammoniak schon bei einem Gehalt von 0,28% Kochsalz das Pentammoniakat auftritt. Die Lösungstemperaturen des festen Ammoniaks werden durch den Gehalt der Lösungen an Kochsalz nur wenig, die des Ammoniumoxydes und -hydroxydes kaum geändert. Infolgedessen verlaufen die Isothermen in den Gebieten H, I und K (Fig. 19) nur wenig geneigt, bzw. parallel zu den Linien konstanter Ammoniak-Wasser-Gemische.

Verfolgt man die Lösungsisothermen der Kristallwasser bzw. Kristallammoniak enthaltenden Kochsalzverbindungen über den gesamten Mischungsbereich von 0 bis 100% Ammoniak, so erkennt man, daß die Löslichkeit des Kochsalzes sich nicht gleichmäßig ändert, sondern entsprechend den Existenzfeldern der einzelnen Bodenkörper in charakteristischer Weise zu- oder abnimmt. Insbesondere treten zwei Gebiete erhöhter Löslichkeiten, 1. bei etwa 25 bis 30% und 2. bei etwa 69%igen Ammoniak-Wasser-Gemischen auf. Da ferner von der Wasserseite aus bei zunehmendem Ammoniakgehalt die Erstarrungstemperaturen des Eises stark erniedrigt werden, auch beim Zusatz von Wasser zu den ammoniakreichen Gemischen die Löslichkeit des Pentammoniakates stark erhöht wird, so ergibt sich, daß in geeigneten Ammoniak-Wasser-Gemischen bei tieferen Temperaturen als in den rein ammoniakalischen oder wäßrigen Systemen noch Lösungen mit beträchtlichen Kochsalzgehalten hergestellt werden können, beispielsweise in 68%igem Ammoniak bei —30° C mit etwa 19% NaCl oder in 25%igem Ammoniak bei —50° C mit etwa 19% NaCl.

Abgesehen von diesen allgemeinen Folgerungen gestattet das Phasendiagramm, die Kochsalzlöslichkeiten für jedes beliebige Ammoniak-Wasser-Gemisch und jede beliebige Temperatur im einzelnen zu bestimmen. Somit gibt das Diagramm die gewünschten Unterlagen, die für die Ausführung chemischer Umsetzungen des Natriumchlorids mit Ammoniak-Wasser-Gemischen gebraucht werden.

C. Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit von Kochsalz im System NaCl—NH_3—H_2O wurde in Versuchsreihen mit Ammoniak-Wasser-Gemischen konstanten Ammoniakgehaltes von 5-, 10-, 15-, 20-, 30-, 35-, 40-, 45% Ammoniak bestimmt. Für das Mischungsgebiet von 50 bis 80% Ammoniak wurden bekannte Messungen für tiefe Temperaturen und niedrige Kochsalzprozente vervollständigt. Zur Ausführung der Versuche wurden im allgemeinen die Gemische von NaCl, NH_3 und H_2O in Glaskölbchen eingeschmolzen und dann die Temperaturen bestimmt, bei denen vollständige Lösung eintrat. Wegen der Temperaturunabhängigkeit der Kochsalzlöslichkeit in 20- bis 45%igem Ammoniakwasser wurde in diesem Messungsbereich bei den Temperaturen +25°, ±0°, —20° durch Schütteln der Ammoniakgemische mit überschüssigem NaCl gesättigte Lösung hergestellt und diese analysiert.

2. Die natriumchloridhaltigen Bodenkörper wurden analysiert: In der 15%-Reihe wurde die Anwesenheit des $NaCl \cdot 2H_2O$ durch direkte Analyse ermittelt. Für das zwischen 30 und 69% beständige Ammoniakat-Hydrat wurde durch indirekte Analyse nach der Methode Schreinemakers die Zusammensetzung $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$ gesunden. Das bei höheren Ammoniakgehalten sich anschließende Ammoniakat-Hydrat wurde nach der Methode Schreinemakers und nach der Zusatzmethode analysiert, seine Zusammensetzung ergibt die Formel $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$. Ferner wurde durch Druckmessungen für ein bei 25% Ammoniak auftretendes Ammoniakat-Hydrat die Formel $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$ wahrscheinlich gemacht.

3. Das gesamte Dreistoffsystem wurde graphisch dargestellt, die Lösungsisothermen gezeichnet, die Existenzgebiete der einzelnen Bodenkörper durch die Doppelbodenkörperkurven gegeneinander abgegrenzt und die Dreifachbodenkörperpunkte durch Extrapolation ermittelt. Das gesamte Gebiet umfaßt folgende 10 Bodenkörper: NaCl-, $NaCl \cdot 2H_2O$-, $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O(?)$-, $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$-, $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$-, $NaCl \cdot 5NH_3$-, Eis-, $NH_3 \cdot H_2O$-, $2NH_3 \cdot H_2O$-, festes NH_3.

4. Es ergab sich, daß NaCl in Ammoniak-Wasser-Gemischen bis zu tieferen Temperaturen als Bodenkörper auftreten kann, als in reinem Ammoniak oder in reinem Wasser. Seine Löslichkeit nimmt bei wachsendem Zusatz von Ammoniak von den Werten in Wasser in leicht S-förmiger Kurve zu denen in reinem Ammoniak ab. Unterhalb von $+40^0$, und zwar bei tieferen Temperaturen um so ausgeprägter, wird hierbei ein schwaches Minimum und Maximum der Löslichkeit durchlaufen. Der für das System $NaCl—NH_3$ charakteristische negative Temperaturkoeffizient der Löslichkeit geht in etwa 48%igem Ammoniakwasser in den für das System $NaCl—H_2O$ charakteristischen positiven über. Bis etwa zur Mitte des Mischungsgebietes herrscht mithin der Einfluß der Randsysteme vor.

5. Bei den tieferen Temperaturen geht mit wachsendem Zusatz von Ammoniak das Dihydrat $NaCl \cdot 2H_2O$ über eine Reihe von Ammoniakat-Hydraten der Zusammensetzung $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O(?)$, $NaCl \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$, $NaCl \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$ in das Pentammoniakat über. Diese Verbindungen besitzen zum Teil bei tieferen Temperaturen beträchtliche Löslichkeiten besonders in etwa 25- bis 30- und 69%igem Ammoniakwasser. Es ist daher möglich, in geeigneten Ammoniak-Wasser-Gemischen bis zu tiefen Temperaturen herab (—30 bis —50° C) Lösungen mit einem bedeutenden Gehalt an Natriumchlorid (19%) herzustellen. In einem Gebiet um einen Ammoniakgehalt von 25% sind die Lösungen bei tiefen Temperaturen äußerst viscos, so daß hier keine Bodenkörper mehr kristallisieren.

Literaturverzeichnis.

1. Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Julius Springer, Berlin (1905).
   —, in Tiede-Richters Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie. Bd. II, 2 S. 1362—1413 (1925).
2. Audrieth, Z. angew. Chemie. **45**, 385—388 (1932).
3. Patscheke, Z. physik. Chemie. (A) **163**, 340—41 (1933).
4. G. W. Watt, J. chem. Educat. **11**, 339—343 (1934), **12**, 171—179 (1935).
5. Fredenhagen, Z. anorgan. Chemie. **186**, 1 (1929).
6. Asahi, Garasu Kabushiki Kaisha, F. P. 757, 080 (Japan).
7. Siro Uemura, Suekiti Abe und Ryusaburo Hara, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **35**, 365 B—367 B (1932).
8. A. Guyer, A. Bieler und E. Schmid, Helv. chim. Acta. **17**, 1538—44 (1934).
9. I. S. Teletow und W. N. Ssimonowa, Ukrain. Chem. Journ. **10**, 460—66 (1935).
10. G. Patscheke, Habilitationsschrift T. H., Berlin (1937).
11. Belopolski, Z. chem. Ind. (russ.) **13**, 262 (1936).
12. Patscheke, Z. physik. Chem. (A), **163**, 340—50 (1933).
13. Suekichi Abe Ryusaburo Hara, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.), **36**, 557 B—559 B (1933).
14. Linhard und Stephan, Z. physik. Chem. (A) **163**, 185 (1933).
15. Hunt, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3509 (1932).
16. W. T. Johnson und O. F. Krumboltz, Z. physik. Chemie (A) **167**, 249 (1933).
17. Ruth Werner, Diplomarbeit T. H. Berlin, April 1934.
18. A. Guyer, A. Bieler und E. Schmid, Helv. chim. Acta. **17**, 1530—37 (1934).
19. Smits und Postma, Z. anorg. Chemie. **71**, 266 (1911).
    Postma, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 1915 (1920).
20. Rupert, J. Amer chem. Soc. **31**, 851 (1909); **32**, 748 (1911).
21. L. D. Elliot, J. physik. Cem. **28**, 887—88 (1924).
22. Jänecke, Z. Elektrochem. **35**, 718 (1929); **36**, 645 (1930); **38**, 9 (1932).
23. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **11**, 81 (1893).
24. Patscheke und Tanne, Z. physik. Chem. (A) **174**, 154 (1935).
25. Baubigny, Comt. rnd. **127**, 1291 (1898).
    Beck, Ch. Zeitg. **39**, 405 (1915).

Herrn Professor Dr. Ubbelohde, dem Direktor des Technisch-Chemischen-Institutes der Technischen Hochschule Berlin, bin ich für seine hochherzige Förderung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Ferner sei mir gestattet, Herrn Dr. G. Patscheke, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, für seine stete Hilfsbereitschaft und seine freundliche Anteilnahme meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Am 23. Dezember 1908 wurde ich, Fritz Rödiger, als Sohn des Versicherungsmathematikers Dr. Carl Rödiger in Stuttgart geboren. Dort besuchte ich bis zur Obersekunda die Realabteilung des Karlsgymnasiums, dann in Stettin die Oberrealschulabteilung des Schillerrealgymnasiums, wo ich 1929 die Reifeprüfung ablegte.

1929 begann ich in Tübingen das Studium der Chemie und Physik. Im Sommersemester 1930 ging ich nach München und legte dort im März 1932 das erste Verbandsexamen ab. Vom Wintersemester 1932/33 an studierte ich in Berlin, wo ich im November 1933 das zweite chemische Verbandsexamen bestand. Im Mai 1934 begann ich meine Doktorarbeit am Technisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin unter Leitung des Oberassistenten Dr. Patscheke. Die praktische Arbeit konnte ich im Juli 1936 abschließen. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Adickes, Bertho, Bodenstein, Fajans, Geiger, Goßner, Hönigschmidt, Kalb, Kamke, Leuchs, Meisenheimer, Ohle, Prandtl, Riesenfeld, Schlenk, Erich Schmidt, Schönhardt, Tietze, Wieland, Wohl.